

**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI**  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
**Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis**

**Wayler Silva dos Santos**

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS FOTOELETROQUÍMICOS À BASE DE  
BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> PARA CONVERSÃO DE ENERGIA SOLAR EM ENERGIA  
ELÉTRICA OU ENERGIA QUÍMICA A PARTIR DE RESÍDUOS LÍQUIDOS  
INDUSTRIAIS**

**Diamantina – Minas Gerais – Brasil**

**2017**

**Wayler Silva dos Santos**

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS FOTOELETROQUÍMICOS À BASE DE  
BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> PARA CONVERSÃO DE ENERGIA SOLAR EM ENERGIA  
ELÉTRICA OU ENERGIA QUÍMICA A PARTIR DE RESÍDUOS LÍQUIDOS  
INDUSTRIAIS**

Tese apresentada ao PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS – STRICTO SENSU, nível de DOUTORADO como parte dos requisitos para obtenção do título de DOCTOR SCIENTIAE EM BIOCOMBUSTÍVEIS.

Orientador: Prof. Dr. Márcio César Pereira  
Coorientador: Prof. Dr. José Domingos Fabris

**Diamantina – Minas Gerais – Brasil**

**2017**

Ficha Catalográfica – Serviço de Bibliotecas/UFVJM  
Bibliotecário Anderson César de Oliveira Silva, CRB6 – 2618.

S237d

Santos, Wayler Silva dos

Desenvolvimento de dispositivos fotoeletroquímicos à base de  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  para conversão de energia solar em energia elétrica ou energia química a partir de resíduos líquidos industriais / Wayler Silva dos Santos. – Diamantina, 2017.

153 p. : il.

Orientador: Márcio César Pereira

Coorientador: José Domingos Fabris

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis)  
– Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

1. Heterojunção p-n  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . 2. Fotoeletrodos bifuncionais.  
3. Armazenamento e conversão de energia. 4. Produção sustentável de  $\text{H}_2$ . I. Título. II. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

**CDD 661**

Elaborado com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).



# MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI - UFVJM

Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação - PRPPG

www.ufvjm.edu.br

prppg@ufvjm.edu.br



## ATA DE DEFESA DE DOUTORADO DE WAYLER SILVA DOS SANTOS ELABORADA PELA COMISSÃO EXAMINADORA.

A Comissão Examinadora da Tese de DOUTORADO do pós-graduando WAYLER SILVA DOS SANTOS do Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis - Stricto Sensu, nível de DOUTORADO, área de concentração: PRODUTOS E COPRODUTOS, da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM, instalou-se no dia 18 de Maio do ano de 2017, às 14:00 h, nas dependências da UFVJM, para abertura dos trabalhos e arguição do candidato. A Comissão Examinadora foi composta pelos Professores Prof. Dr. Márcio César Pereira - Orientador (UFVJM), Prof. Dr. Douglas Santos Monteiro (UFVJM), Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Jakelyne Viana Coelho (UFVJM), Prof. Dr. Adilson Cândido da Silva (UFOP) e Prof. Dr. Bruno Eduardo Lôbo Baêta (UFOP). Iniciou-se a sessão com a apresentação dos componentes da Comissão Examinadora e leitura dos artigos 55 a 60 do Capítulo XV do Regulamento Geral dos Cursos de Pós-Graduação Stricto Sensu/UFVJM e passou-se a palavra ao candidato para apresentação de sua Tese intitulada "DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS FOTOELETROQUÍMICOS À BASE DE  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  PARA CONVERSÃO DE ENERGIA SOLAR EM ENERGIA ELÉTRICA OU ENERGIA QUÍMICA A PARTIR DE RESÍDUOS LÍQUIDOS INDUSTRIAIS". Após a apresentação oral, o candidato foi arguido pela referida Comissão, obtendo o seguinte resultado:

- ☒ Aprovado sem ressalvas
- ☐ Aprovado com ressalvas
- ☐ Reprovado

Em caso de aprovação, o candidato fará jus ao título de DOCTOR SCIENTIAE EM BIOCOMBUSTÍVEIS, pela UFVJM, após a entrega da versão final da dissertação, com as devidas correções, à Secretaria dos Programas de Pós-Graduação e homologação pelo Conselho de Pesquisa e Pós-Graduação.

DIAMANTINA, 18 de Maio do ano de 2017, às 14:00 h.

*Márcio César Pereira*  
Prof. Dr. Márcio César Pereira - UFVJM  
Orientador

*Douglas Santos Monteiro*  
Prof. Dr. Douglas Santos Monteiro - UFVJM

*Jakelyne Viana Coelho*  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Jakelyne Viana Coelho - UFVJM

*Adilson Cândido da Silva*  
Prof. Dr. Adilson Cândido da Silva - UFOP

*Bruno E. L. Baêta*  
Prof. Dr. Bruno Eduardo Lôbo Baêta - UFOP



Wayler Silva dos Santos

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVOS FOTOELETROQUÍMICOS À BASE DE  
BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> PARA CONVERSÃO DE ENERGIA SOLAR EM ENERGIA  
ELÉTRICA OU ENERGIA QUÍMICA A PARTIR DE RESÍDUOS LÍQUIDOS  
INDUSTRIAIS**

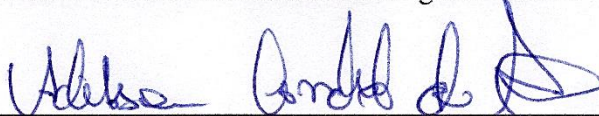
Tese apresentada ao PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOCOMBUSTÍVEIS – STRICTO SENSU, nível de DOUTORADO como parte dos requisitos para obtenção do título de DOCTOR SCIENTIAE EM BIOCOMBUSTÍVEIS.

Orientador: Prof. Dr. Márcio César Pereira  
Coorientador: Prof. Dr. José Domingos Fabris

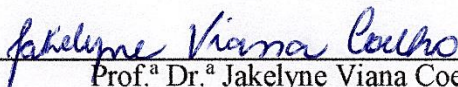
Data de aprovação: 18/05/2017.



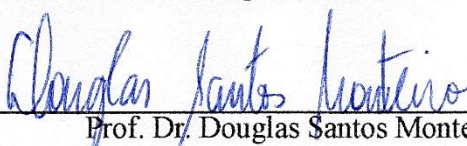
Prof. Dr. Bruno Eduardo Lôbo Baêta  
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas – UFOP



Prof. Dr. Adilson Cândido da Silva  
Instituto de Ciências Exatas e Biológicas – UFOP



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Jakelyne Viana Coelho  
Instituto de Ciência, Engenharia e Tecnologia – UFVJM



Prof. Dr. Douglas Santos Monteiro  
Instituto de Ciência, Engenharia e Tecnologia – UFVJM



Prof. Dr. Márcio César Pereira  
Instituto de Ciência, Engenharia e Tecnologia – UFVJM

**Diamantina – Minas Gerais – Brasil**

Dedico este estudo:

A DEUS,

Aos meus Pais Josefa Maria da Silva Santos e  
Suelildo Domingues dos Santos (*in memoriam*),

Aos meus familiares,

Aos meus amigos conquistados ao longo da vida,

Enfim, dedico este trabalho a todos que, de alguma  
forma, contribuíram para meu crescimento como  
cidadão.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela sua presença constante na minha vida, me confortando nas horas difíceis, e por ter preparado as pessoas certas para me auxiliarem no desenvolvimento desta tese de doutorado.

À Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri / Programa de Pós-Graduação em Biocombustíveis pela oportunidade de realizar este curso.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pela bolsa de doutorado concedida, bem como pelo apoio financeiro possibilitando a execução deste trabalho.

Aos professores José Domingos Fabris (PPGBiocomb/UFVJM Diamantina–MG) e Márcio César Pereira (ICET/UFVJM Teófilo Otoni–MG) pela orientação/supervisão no desenvolvimento desta tese de doutorado. Mariandry Rodriguez (ICET/UFVJM Teófilo Otoni–MG), que me auxiliou no planejamento e realização das medidas fotoeletroquímicas. André S. Afonso (ICET/UFVJM Teófilo Otoni–MG) que colaborou na utilização do potenciostato (AUTOLAB Potentiostato–Galvanostato PGSTAT 128N). João P. Mesquita (DEQUI/UFVJM Diamantina–MG) que realizou as medidas de difração de raios X, Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva. Lucas L. Nascimento que recolheu os espectros de eficiência na conversão do fóton incidente para corrente, e Antônio O. T. Patrocínio que interpretou-os, ambos pertencentes ao IQ–UFU Uberlândia–MG. Luiz C. A. Oliveira (DQ–UFMG Belo Horizonte–MG) que realizou as medidas de espectroscopia UV–Vis por reflectância difusa.

Sou, também, grato aos meus pais e irmãos que, a distância, acompanharam-me.

E disse Deus: Haja luz; e houve luz. E viu Deus que era boa a luz; e fez Deus separação entre a luz e as trevas. Certamente suave é a luz, e agradável é aos olhos ver o sol. Disse Jesus aos povos: eu sou a luz que vim ao mundo, para que todo aquele que crê em mim não permaneça nas trevas. A luz ainda está convosco por um pouco de tempo. Andai enquanto tendes luz, para que as trevas não vos apanhem; pois quem anda nas trevas não sabe para onde vai. O caminho do insensato aos seus próprios olhos parece reto, mas o sábio dá ouvidos aos conselhos. Onde não há conselho fracassam os projetos, mas com os muitos conselheiros há bom êxito. Por esta razão, não vos torneis insensatos, mas procurai compreender qual a vontade de Deus. Se, porém, algum de vós necessita de sabedoria, peça-a a Deus, que a todos dá liberalmente e nada lhes impropria; e ser-lhe-á concedida. Peça-a, porém, com fé, em nada duvidando; pois o que dúvida é semelhante à onda do mar, impelida e agitada pelo vento. Não suponha esse homem que alcançará do Senhor alguma coisa; homem de ânimo dobre, inconstante em todos os seus caminhos. Quão melhor é adquirir a sabedoria do que o ouro! e quão mais excelente é adquirir a prudência do que a prata! Porém onde se achará a sabedoria, e onde está o lugar da inteligência? O temor do Senhor é o princípio da sabedoria, e o conhecimento do Santo a prudência. Mas a sabedoria que do alto vem é, primeiramente pura, depois pacífica, moderada, tratável, cheia de misericórdia e de bons frutos, sem parcialidade, e sem hipocrisia (Bíblia, Almeida corrigida e revisada fiel, 1994).



## RESUMO

A conversão da energia da radiação solar em  $\text{H}_{2(g)}$ , combustível verde, usando-se células fotoeletroquímicas (PEC) é uma estratégia atraente para armazenar energia e minimizar o uso extensivo de combustíveis fósseis. Neste trabalho, foram fabricados fotoeletrodos por deposição *spray pyrolysis* de um compósito de  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  puro ou dopado com W, depositado diretamente sobre um substrato condutor FTO (sigla para *fluorine-doped tin oxide*) ou sobre uma camada de  $\text{SnO}_2$  previamente depositada sobre o substrato FTO. Inicialmente, os materiais foram testados na clivagem molecular da água. Verificou-se a formação de uma camada de inversão de buracos induzida pela perovskita ferroelétrica  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  na interface com  $\text{BiVO}_4$  de tipo- $n$  criando uma junção  $p-n$  virtual. A fotovoltagem de saída elevada da junção, em relação a uma heterojunção  $p-n$  convencional, que pode ser ainda aumentada alterando-se a polarização e dopando-se o material ferroelétrico com tungstênio, acarreta diminuição da recombinação dos pares elétron-buracos fotogerados na superfície e aumenta a fotocorrente em até 180%. O comportamento de semicondutores de tipo- $p$  e  $n$  quando iluminados sugere o uso potencial da heterojunção como fotoanodo e fotocátodo em uma célula PEC (ou *photoelectrochemical cell*) com dois fotoeletrodos. Este conceito foi comprovado pela conexão do fotoanodo  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  dopado com 1% em massa de tungstênio com o fotocátodo  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  não dopado. O sistema formado pelo acoplamento fotoanodo-fotocátodo produziu uma fotovoltagem de 1,54 V, e 0,36% de eficiência STH (*solar-to-hydrogen efficiency*). Um fotoeletrodo  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  dopado com 2% em massa de W foi otimizado. Evidenciou-se a formação da camada de inversão de buracos na interface semicondutora no filme mais denso. Este último foi testado em diferentes soluções, obtendo-se elevadas densidades de corrente em  $\text{NaAc}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , à medida que se adicionou glicerina e vinhaça. Obteve-se a menor resistência na transferência de cargas na interface eletrodo/eletrólito  $1,16 \text{ k}\Omega$  sob iluminação, utilizando a solução  $\text{NaAc}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  contendo 20 % v/v de vinhaça. Nessas condições, a eficiência da conversão de energia foi aumentada em aproximadamente 100%, e dependendo do potencial aplicado a eficiência aumentou cerca de 30% em solução contendo 10 % v/v de glicerina, com relação à solução  $\text{NaAc}$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  pura, demonstrando que glicerina e vinhaça atuam como agentes de sacrifício eficazes no sequestro de buracos eletrônicos, para evitar a recombinação dos pares de elétron-buraco, no processo de foto-oxidação acionado por buracos.

**Palavras chave:** Heterojunção  $p-n$   $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Fotoeletrodos bifuncionais. Armazenamento e conversão de energia. Produção sustentável de  $\text{H}_2$ .

## ABSTRACT

The conversion of solar energy into green fuel  $\text{H}_{2(\text{g})}$  using photoelectrochemical cells (PEC) is an attractive strategy for storing energy and minimizing the extensive use of fossil fuels. In this work, photoelectrodes were prepared by pyrolysis spray deposition from a pure or W-doped  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  composite deposited directly onto an FTO (*fluorine-doped tin oxide*) electron-conductive substrate or onto a  $\text{SnO}_2$  layer previously deposited on an FTO substrate. Initially, these materials were tested for molecular water cleavage. It was observed a hole inversion layer induced by the ferroelectric perovskite  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  at the interface of the n-type  $\text{BiVO}_4$ ; a virtual p-n junction with high output photovoltage in relation to a conventional p-n heterojunction was also created. Altering the polarization and doping the ferroelectric material with tungsten may increase the p-n heterojunction. This polarization also reduces the recombination of the photogenerated electron-hole pairs on the surface, to increase the photocurrent to as much as 180%. This characteristic behavior of the p-type and n-type semiconductors when illuminated suggests the use of such a heterojunction as photoanode and photocathode in a PEC cell with two coupled photoelectrodes. This concept was proved to effectively work, by connecting the photovoltaic  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  doped with 1 mass% of W to the non-doped  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  photocathode, which produced a high photovoltage of 1.54 V, and 0.36% STH (*solar-to-hydrogen*) efficiency. A  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  photoelectrode doped with 2 mass% tungsten was optimized, evidencing the inversion of the hole layer at the semiconductor interface in the resulting denser film. This film tested in different liquid solutions revealed to produce high current densities in 0.5 mol L<sup>-1</sup> sodium acetate (NaAc), if glycerol and vinasse were added. The electric resistance in the charge transfer at the electrode/electrolyte interface was relatively low, or 1.16 k $\Omega$  under illumination using 0.5 mol L<sup>-1</sup> NaAc solution containing 20 % v/v vinasse. Adding vinasse meant an increase of the energy conversion efficiency corresponding to approximately 100%, and depending on the applied potential efficiency increased by about 30% in solution containing 10% v/v glycerin, relatively to the pure 0.5 mol L<sup>-1</sup> NaAc solution. These results evidence that glycerin and vinasse act as effective sacrificing agents, to sequester holes and avoid the recombination of electron-hole pairs in the photo-oxidation driven by holes.

**Keywords:** Heterojunction p-n  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Bifunctional photoelectrodes. Storage and power conversion. Sustainable production of  $\text{H}_2$ .

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Dados sobre a oferta de energia elétrica no Brasil e Mundo.....	25
Figura 1.2 – (a) Evolução da produção no Brasil de biodiesel e glicerina bruta e, (b) etanol e vinhaça.....	26
Figura 1.3 – Células PEC (SC – semicondutor; M – metal; WE – eletrodo de trabalho; CE – contra-eletrodo).....	27
Figura 1.4 – Estrutura química para $\text{BiVO}_4$ e $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .....	31
Figura 1.5 – Diagrama de energia do $\text{BiVO}_4$ monoclinico e tetragonal.....	32
Figura 1.6 – (a) O oxigênio das ligações V–O em torno do poliformo $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , (b) Projeção das placas V–O ao longo da direção [001] na estrutura polimorfa $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ na supercélula $6a_m$ , e, (c) Projeção ao longo da direção [001] da estrutura polimórfica $\beta\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ com a posição V (1) sendo idealizada em 0, 1/2, 0.....	39
Figura 2.1 – Imagens MEV para $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ (a–c), e $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (d–f).....	58
Figura 2.2 – Caracterização da espessura para (a) $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , e (b) $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ .....	59
Figura 2.3 – Mapeamento EED para (a) $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , e (b) $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ .....	59
Figura 2.4 – Refinamento Rietveld dos padrões DRX de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ e $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ .....	60
Figura 2.5 – Espectros UV–Vis por reflectância difusa de $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ e $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ .....	61

Figura 2.6 – Voltametria cíclica com 3 eletrodos em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M no escuro e sob LED luz branca para BiVO <sub>4</sub> /Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> e BiVO <sub>4</sub> /Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> /SnO <sub>2</sub> . .....	62
Figura 2.7 – (a) Decaimento transiente da fotocorrente que ocorre imediatamente após a iluminação a um potencial aplicado de 1,23 V vs. ERH, e (b) Tempo de decaimento transiente dos fotoanodos BiVO <sub>4</sub> /Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> e BiVO <sub>4</sub> /Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> /SnO <sub>2</sub> . .....	63
Figura 2.8 – Determinação do potencial <i>flat band</i> : $(J)^2$ versus o potencial aplicado para BiVO <sub>4</sub> /Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> e BiVO <sub>4</sub> /Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> /SnO <sub>2</sub> . .....	64
Figura 2.9 – Gráfico de Tauc para BiVO <sub>4</sub> /Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> e BiVO <sub>4</sub> /Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> /SnO <sub>2</sub> . .....	65
Figura 2.10 – Diagrama de energia potencial para (a) BiVO <sub>4</sub> /Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> e (b) BiVO <sub>4</sub> /Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> /SnO <sub>2</sub> . .....	66
Figura 2.11 – Espectros de impedância eletroquímica (EIE) para BiVO <sub>4</sub> /Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> e BiVO <sub>4</sub> /Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> /SnO <sub>2</sub> . .....	67
Figura 2.12 – Voltametria cíclica com 2 eletrodos em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M no escuro e sob LED luz branca para BiVO <sub>4</sub> /Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> e BiVO <sub>4</sub> /Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> /SnO <sub>2</sub> . .....	69
Figura 2.13 – Medidas de OCP para BiVO <sub>4</sub> /Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> e BiVO <sub>4</sub> /Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> /SnO <sub>2</sub> . .....	69
Figura 3.1 – (a) Campo elétrico interno gerado por Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> ferroelétrico. Desenho esquemático da heterojunção n-BiVO <sub>4</sub> /n-Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> ferroelétrico com uma camada de inversão induzida pela polarização, e (b) alinhamento das bandas de energia para a heterojunção BiVO <sub>4</sub> /Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> . .....	77
Figura 3.2 – Padrões DRX das amostras (a) Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> , (b) BiVO <sub>4</sub> , (c) W0, e (d) W2. ....	81
Figura 3.3 – Imagens de MEV obtidas para as amostras (a–b) W0 e (c–d) W2. ....	82
Figura 3.4 – Imagem MEV da seção transversal obtida para a amostra W2. ....	83



Figura 3.5 – Imagens do mapeamento EED obtidas para as amostras W0 (a) e W2 (b).....	83
Figura 3.6 – (a) Espectros UV-Vis obtidos por reflectância difusa e (b) gráfico de Tauc para os filmes W0 e W2. ....	84
Figura 3.7 – Curvas de densidade de corrente <i>versus</i> potencial aplicado. ....	85
Figura 3.8 – Gráfico normalizado da dependência fotocorrente-tempo para W0 e W2.....	85
Figura 3.9 – Espectros de impedância eletroquímica. ....	86
Figura 3.10 – Eficiência da meia-célula em converter a energia solar em hidrogênio para os fotoanodos W0 e W2. ....	87
Figura 3.11 – Espectros IPCE para os filmes W0 e W2, a 0 V <i>vs.</i> Pt. ....	87
Figura 3.12 – $J^2$ <i>versus</i> potencial aplicado: determinação de $V_{on}$ . ....	88
Figura 3.13 – Potencial de circuito aberto. ....	89
Figura 3.14 – Camada de inversão detectada por Mott–Schottky. ....	90
Figura 3.15 – Curvas de densidade de corrente <i>versus</i> potencial aplicado. ....	91
Figura 4.1 – Imagens de MEV obtidas para os fotoeletrodos (a,b) W0, (c,d) W1, (e,f) W2, e (g,h) W3.....	105
Figura 4.2 – (a) Refinamento Rietveld dos padrões DRX dos fotoeletrodos W0, W1, W2, e W3. * $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , ● $\text{BiVO}_4$ , e ◆ $\text{SnO}_2$ . (b) Análise quantitativa das fases obtidas a partir do Refinamento Rietveld. ....	106

Figura 4.3 – Parâmetros de rede e volume das células unitárias de (a–c) $\text{BiVO}_4$ e (d–f) $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ determinados a partir do refinamento Rietveld dos padrões DRX para os fotoeletrodos W0, W1, W2 e W3. ....	107
Figura 4.4 – (a) Espectros UV-Vis por reflectância difusa e (b) Gráfico Tauc para os fotoeletrodos W0, W1, W2 e W3.....	107
Figura 4.5 – (a) Curvas de densidade de corrente <i>versus</i> potencial aplicado e (b) Potencial de circuito aberto para os fotoeletrodos W0, W1, W2 e W3. ....	108
Figura 4.6 – Espectros de impedância eletroquímica dos fotoeletrodos W0, W1, W2 e W3 a 1,23 V <i>vs.</i> ERH (a) no escuro e (b) sob iluminação.....	109
Figura 4.7 – Mott–Schottky a 100Hz: $V_{fb}$ e $N_D$ . ....	110
Figura 4.8 – Diagrama de energia potencial para os fotoeletrodos W0, W1, W2 e W3.....	111
Figura 4.9 – (a) Gráfico J–V, (b) ABPE e (c) Medidas de OCP para os fotoeletrodos W0, W1, W2 e W3 <i>versus</i> Pt.....	111
Figura 4.10 – Espectros IPCE para os fotoeletrodos W0, W1, W2 e W3 <i>versus</i> Pt. ....	112
Figura 4.11 – Gráficos J–V das PEC’s: V <i>vs.</i> (a) W0, (b) W1, (c) W2 e (d) W3. ....	113
Figura 4.12 – ABPE das PEC’s: V <i>vs.</i> (a) W0, (b) W1, (c) W2 e (d) W3. ....	114
Figura 4.13 – OCP das PEC’s: V <i>vs.</i> (a) W0, (b) W1, (c) W2 e (d) W3. ....	114
Figura 4.14 – Teste de estabilidade da célula PEC-1.....	116
Figura 5.1 – Circuito equivalente de Randle.....	129
Figura 5.2 – (a) Gráfico J–V, (b) Eficiência HC–STH. ....	131

Figura 5.3 – Aquisição de dados Mott–Schottky: comparando ciclos de deposição. ....	132
Figura 5.4 – (a) Espectros UV-Vis obtidos por reflectância difusa e (b) gráfico de Tauc para os fotoeletrodos W2 otimizado e CuO/Cu <sub>2</sub> O. ....	132
Figura 5.5 – Gráfico J–V: comparando os eletrólitos Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M e NaAc 0,5 M. ....	133
Figura 5.6 – Impedância eletroquímica a 0 V vs. Ag/AgCl: comparando os eletrólitos Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M e NaAc 0,5M. ....	134
Figura 5.7 – Gráficos J–V: (a) água <i>versus</i> glicerina, (b) água <i>versus</i> vinhaça. ....	136
Figura 5.8 – Impedância eletroquímica: (a,b) água <i>versus</i> glicerina e (c,d) água <i>versus</i> vinhaça. ....	137
Figura 5.9 – Aquisição de dados Mott–Schottky nas soluções NaAc 0,5 M pura e contendo 1, 10 e 20 %v/v de glicerina e vinhaça. ....	139
Figura 5.10 – Gráficos J–V das células PEC: (a) NaAc 0,5 M <i>versus</i> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M, (b) NaAc 0,5 M <i>versus</i> soluções contendo 1, 10 e 10 %v/v de glicerina, e (c) NaAc 0,5 M <i>versus</i> soluções contendo 1, 10 e 10 %v/v de vinhaça. ....	143
Figura 5.11 – Gráfico $\eta_{\text{global}}$ –V da célula PEC em diferentes soluções aquosas. ....	144
Figura 5.12 –Representação esquemática da clivagem da água, oxidação de biomassa (C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> O <sub>z</sub> ) e reações da reforma fotoeletroquímica sobre uma fotocélula composta por W/BiVO <sub>4</sub> /Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> (fotoanodo) e CuO/Cu <sub>2</sub> O (fotocatodo). ....	146

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Trabalhos envolvendo fotoanodos com BiVO <sub>4</sub> , usando o eletrólito Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	35
Tabela 1.2 – Melhores fotanodos baseados em BiVO <sub>4</sub> : <i>J</i> (medido para um sistema de 3 eletrodos a 1,2–123 V <i>vs.</i> ERH, sob iluminação com um simulador de luz solar (100 mW cm <sup>-2</sup> AM 1,5 G). .....	37
Tabela 4.1 – PEC's baseadas em fotoeletrodos W0, W1, W2 e W3. ....	115
Tabela 4.2 – Células PEC para a clivagem da água. ....	117
Tabela 5.1 – Valores ajustados 0 V <i>vs.</i> Ag/AgCl para o circuito equivalente de Randle: comparando os eletrólitos Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M e NaAc 0,5M. ....	135
Tabela 5.2 – Valores ajustados a 0 V <i>vs.</i> Ag/AgCl para o circuito equivalente de Randle: influência da adição de glicerina bruta e vinhaça à solução de NaAc 0,5 M. ....	138
Tabela 5.3 – Potencial <i>flat band</i> do fotoeletrodo W2 otimizado.....	140
Tabela 5.4 – Densidade dos portadores de carga (N <sub>D</sub> ) no fotoeletrodo W2 otimizado.....	141
Tabela 5.5 – Características eletroquímicas da PEC formada por W2 (fotoanodo) e CuO/Cu <sub>2</sub> O (fotocatodo). ....	145



## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

$\mu\text{F}$ : microfarad;

ABPE: Eficiência de conversão do fóton incidente para corrente mediante aplicação de potencial;

BC: Banda de Condução;

BV: Banda de Valência;

C: Pseudocapacitância;

CE: contra-eletrodo;

CEO: Catalisador para evolução de oxigênio;

Cp: Capacitância interfacial (camada de carga espacial);

DFT: do inglês *Density Functional Theory* (Teoria dos funcionais da densidade);

DRX: Difração de Raios-X;

$e^-$ : Elétrons;

EBC: Energia da banda de condução;

EBV: Energia da banda valência;

EED: Espectroscopia de Energia Dispersiva;

Eg: Energia do *band gap* (banda proibida);

EIE: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica;

E°: Energia potencial;

ERH: Eletrodo Reversível de Hidrogênio;

ET: Eletrodo de trabalho;

eV: elétron-volt;

FF: *fill factor* (fator de preenchimento);

FTO: Óxido de estanho dopado com flúor;

h: Constante de Planck;

$h^+$ : Buracos;

HC–STH: Eficiência da meia-célula em converter a energia solar em hidrogênio;

HOMO: Orbital molecular ocupado de maior energia;

Hz: Hertz;

I: Corrente;

IPCE: Eficiência de Conversão de Fóton Incidente em Corrente;

J: Densidade de corrente;

$J_{sc}$ : Densidade de Corrente de Curto Circuito;

$J-V$ : Densidade de corrente *versus* Potencial;

mA,  $\mu$ A: miliampères, microampères;

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura;

n: constante de proporcionalidade entre C (capacitância) e Q (elemento de fase constante);

$N_D$ : Densidade dos transportadores (portadores) de carga;

OCP: do inglês *Open circuit potential* (Potencial de circuito aberto);

P: Densidade de potência;

PEC: do inglês *Photoelectrochemical cell* (Célula fotoeletroquímica);

Q: Elemento de fase constante na interface eletrodo/eletrólito;

REH: semi-reação de evolução do hidrogênio;

REO: semi-reação de evolução do oxigênio;

$R_p$ : Resistência de transferência de cargas ou polarização na interface eletrodo/eletrólito;

$R_s$ : Resistência da solução;

SC: Semicondutor;

STH: do inglês *Solar-to-hydrogen* (Eficiência máxima para conversão de luz solar para hidrogênio);

UV-Vis: Espectroscopia Ultravioleta na região do visível;

V: Volts;

$V_{bias}$ : Potencial aplicado;

$V_{ERH}$ : Volts *versus* eletrodo reversível de hidrogênio;

$V_{fb}$ : Potencial de *flat band* (banda plana);

$V_{on}$ : potencial de início;

$V_{ph}$ : fotopotencial ou fotovoltagem;

$Z'$ : Impedância da parte real (termos resistivos);

$Z''$ : Impedância da parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos);

$\eta$ : Eficiência;

$\lambda$ : Comprimento de Onda;

$\Omega$ : ohm.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>25</b>
<b>1.1 Referencial teórico.....</b>	<b>32</b>
<b>1.2 Referências .....</b>	<b>44</b>
 <b>2 OXIDAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DA ÁGUA SOBRE FOTOELETRODOS BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> FABRICADOS PELO MÉTODO DE <i>SPRAY PYROLYSIS</i> .....</b>	 <b>53</b>
<b>2.1 Introdução .....</b>	<b>54</b>
<b>2.2 Materiais e métodos.....</b>	<b>55</b>
2.2.1 <i>Preparação da solução para a síntese dos fotoanodos .....</i>	55
2.2.2 <i>Preparação dos fotoanodos.....</i>	56
2.2.3 <i>Caracterização dos fotoanodos.....</i>	56
2.2.4 <i>Medidas fotoeletroquímicas.....</i>	57
<b>2.3 Resultados e discussão.....</b>	<b>57</b>
2.3.1 <i>Caracterização dos fotoanodos.....</i>	57
2.3.2 <i>Medidas fotoeletroquímicas.....</i>	61
2.3.3 <i>Mecanismo de transferências de carga nos fotoanodos .....</i>	64
2.3.4 <i>Cinética de transferência de cargas nos fotoanodos .....</i>	67
2.3.5 <i>Determinação da eficiência da célula PEC .....</i>	68
2.3.6 <i>Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) .....</i>	69
<b>2.4 Considerações finais .....</b>	<b>70</b>
<b>2.5 Referências .....</b>	<b>71</b>
 <b>3 UMA CAMADA DE INVERSÃO DE BURACOS FOTOGERADOS NA INTERFACE BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> PRODUZ UMA ALTA FOTOVOLTAGEM PARA A CLIVAGEM DA ÁGUA .....</b>	 <b>74</b>
<b>3.1 Introdução .....</b>	<b>75</b>
<b>3.2 Materiais e métodos.....</b>	<b>77</b>
3.2.1 <i>Preparação da solução precursora.....</i>	77
3.2.2 <i>Preparação dos fotoeletrodos.....</i>	78
3.2.3 <i>Caracterização.....</i>	78
3.2.4 <i>Medidas fotoeletroquímicas.....</i>	79

3.2.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	80
3.2.6 Medidas de IPCE.....	80
3.3 Resultados e discussão .....	81
3.3.1 Caracterização dos fotoeletrodos .....	81
3.3.2 Desempenho fotoeletroquímico.....	84
3.3.3 Medidas de potencial de circuito aberto .....	88
3.3.4 Dados Mott–Schottky.....	90
3.4 Considerações finais.....	92
3.5 Referências.....	93
 4 FOTOELETRODOS BIFUNCIONAIS $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ COM ALTA FOTOVOLTAGEM SE COMPORTAM COMO FOTOANODOS E FOTOCATODOS EM CÉLULAS ELETROQUÍMICAS PARA A CLIVAGEM DA ÁGUA.....	98
4.1 Introdução.....	99
4.2 Materiais e métodos .....	100
4.2.1 Fabricação dos fotoeletrodos porosos.....	100
4.2.2 Caracterização dos fotoeletrodos .....	100
4.2.3 Medidas fotoeletroquímicas .....	101
4.2.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	102
4.2.5 Medidas de IPCE.....	103
4.3 Resultados e discussão .....	104
4.3.1 Caracterização dos fotoeletrodos .....	104
4.3.2 Propriedades fotoeletroquímicas dos fotoeletrodos.....	108
4.3.3 Fotocélulas para clivagem da água em $\text{H}_2$ e $\text{O}_2$ .....	111
4.3.4 Desempenho de fotocélulas p/n para a clivagem da água .....	116
4.4 Considerações finais.....	118
4.5 Referências.....	119
 5 OTIMIZAÇÃO DE UM FOTOELETRODO $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ DOPADO COM TUNGSTÊNIO PARA CONVERSÃO DE ENERGIA POR MEIO DA REFORMA FOTOELETROQUÍMICA DE GLICERINA BRUTA E VINHAÇA SIMULTANEAMENTE COM A CLIVAGEM DA ÁGUA .....	124
5.1 Introdução.....	125
5.2 Materiais e métodos .....	126

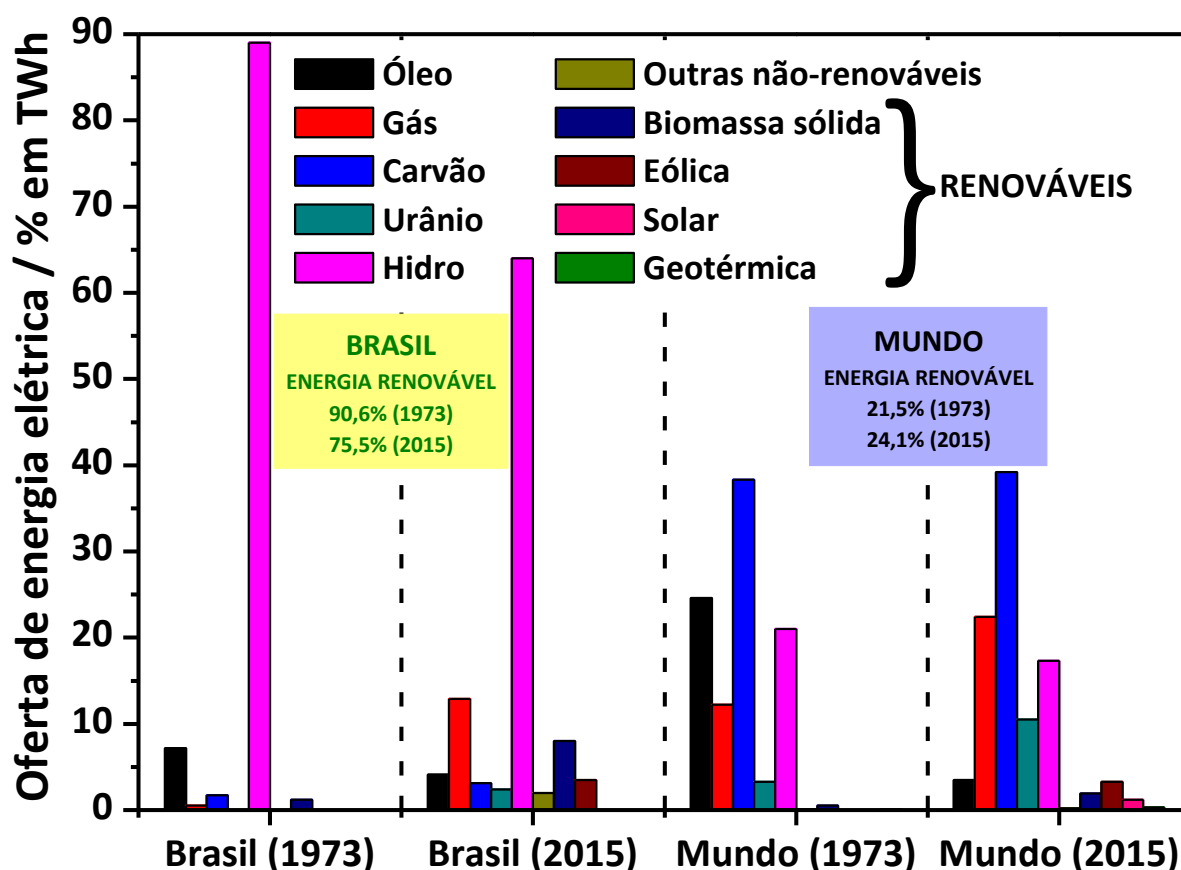


5.2.1	<i>Preparação dos fotoanodos.....</i>	126
5.2.2	<i>Preparação do fotocatodo .....</i>	127
5.2.3	<i>Caracterização UV-Vis por reflectância difusa .....</i>	128
5.2.4	<i>Medidas fotoeletroquímicas.....</i>	128
5.2.5	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica .....</i>	128
5.3	<b>Resultados e discussão.....</b>	130
5.3.1	<i>Otimização do fotoeletrodo .....</i>	130
5.3.2	<i>Caracterização dos fotoeletrodos.....</i>	132
5.3.3	<i>Oxidação fotoeletroquímica da água: acetato de sódio (NaAc 0,5 M) versus sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M).....</i>	133
5.3.4	<i>Oxidação fotoeletroquímica de soluções aquosas NaAc 0,5M contendo glicerina e vinhaça.....</i>	135
5.3.5	<i>Desempenho de fotocélulas .....</i>	142
5.4	<b>Considerações finais .....</b>	148
5.5	<b>Referências .....</b>	148
6	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	152

# 1 INTRODUÇÃO

Devido ao baixo nível dos reservatórios e o elevado acionamento das usinas termoeletricas para suprirem a demanda por energia, fica claro que a situação estrutural e conjuntural que o Brasil passa atualmente se prolongará no futuro. O baixo regime de chuvas dos últimos anos, corrobora com a urgente necessidade na expansão diversificada da matriz energética brasileira (Figura 1.1) que é hoje altamente dependente das hidroelétricas e, em casos de emergência, das termoeletricas (óleo, gás e carvão). Para os próximos anos, é preciso investimentos em fontes energéticas alternativas, tais como, energia solar, eólica e/ou biomassa.

Figura 1.1 – Dados sobre a oferta de energia elétrica no Brasil e Mundo.

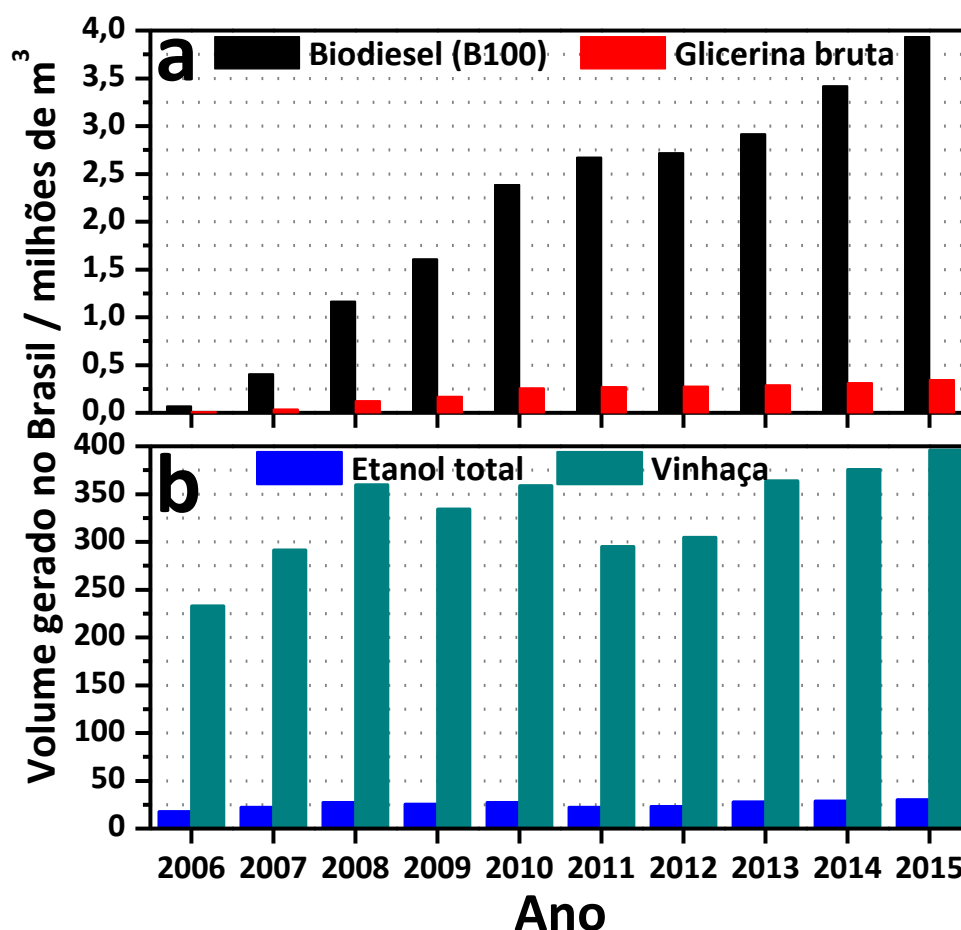


Fonte: Ministério de Minas e Energia – MME (2016).

Dentre as fontes renováveis de produção energética, destaca-se a cadeia produtiva de biocombustíveis (etanol e biodiesel). Entretanto, durante a produção desse combustível verde são geradas toneladas de resíduos. Para cada tonelada de biodiesel produzido, são gerados 100 kg de glicerina bruta (MOTA *et al.*, 2009; PINZAN, 2015). No caso da indústria sucroalcooleira, partindo de 1 tonelada de cana-de-açúcar são produzidos 80 L de etanol

(álcool combustível), gerando 1040 L de vinhaça como subproduto, ou seja, em média para cada 13 litros deste subproduto gerado, 1 L de etanol é produzido (RAMOS e CECHINEL, 2009; CARVALHO JÚNIOR, 2016). Na figura 1.2 observa-se o crescimento na geração de glicerina bruta e vinhaça no Brasil com o passar dos anos, destacando-se o ano de 2015, no qual o país produziu mais de 346 mil m<sup>3</sup> de glicerina bruta e aproximadamente 400 milhões de m<sup>3</sup> de vinhaça, provenientes respectivamente da produção do biodiesel e etanol (álcool combustível) (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2016).

**Figura 1.2 – (a) Evolução da produção no Brasil de biodiesel e glicerina bruta e, (b) etanol e vinhaça.**



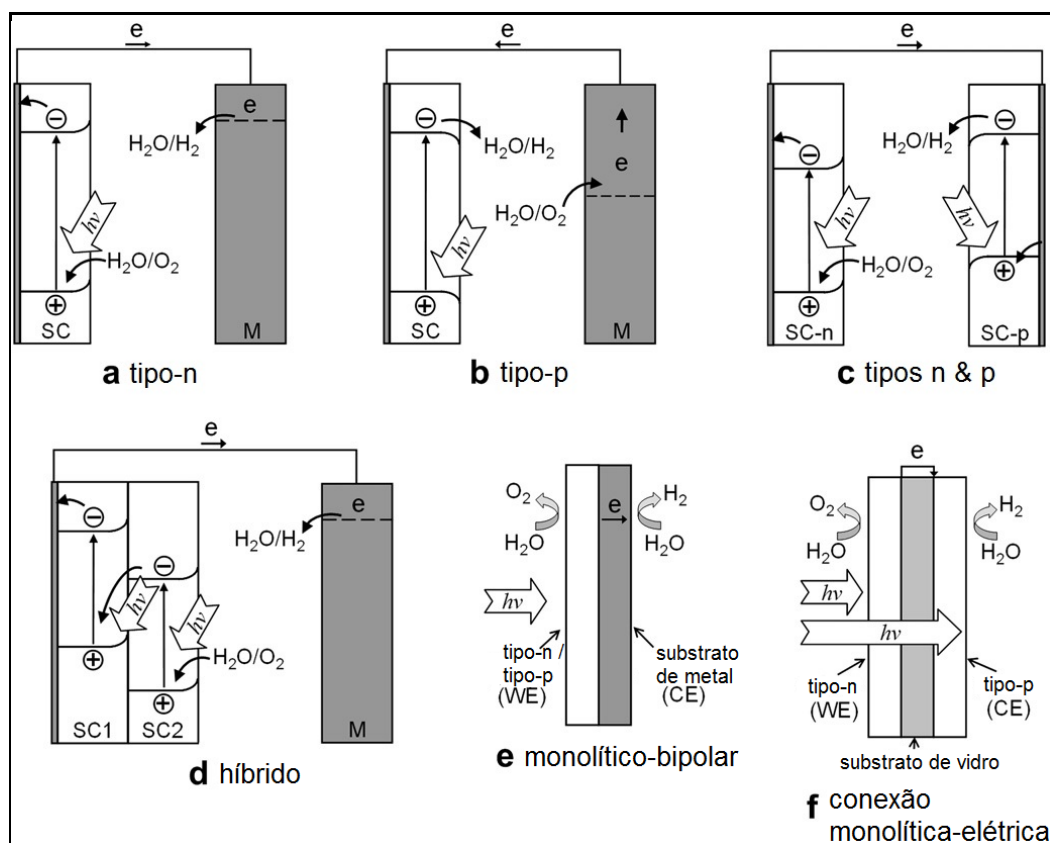
Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (2016).

Neste contexto, para minimizar os efeitos causados pelas grandes quantidades de resíduos industriais produzidos ao meio ambiente, foi proposto nesta tese a utilização de células fotoeletroquímicas (PEC), que são dispositivos capazes de simultaneamente oxidar a matéria orgânica dos efluentes industriais e armazenar a energia solar em ligações químicas na forma de H<sub>2</sub> ou gerar eletricidade (MINGGU *et al.*, 2010). Estima-se que se 0,16% da superfície da

Terra fosse ocupada por painéis solares, admitindo uma eficiência de 10%, a necessidade energética do planeta seria satisfeita (GRÄTZEL, 2001).

Uma PEC pode ser composta por um fotoeletrodo como semiconductor tipo- $n$  (Figura 1.3a), ou do tipo- $p$  (Figura 1.3b) ou o acoplamento entre os tipos  $n$  e  $p$  (Figura 1.3c). Vários fotoeletrodos do tipo- $n$  podem ser combinados para que as energias de *band gap* possam cobrir a maior parte do espectro solar utilizável. Este sistema também pode ser feito com vários eletrodos do tipo- $p$  (Figura 1.3d). Uma outra configuração seria a combinação de diferentes tipos de semicondutores  $p$  e  $n$ . Também pode ser efetuada a combinação dos fotoeletrodos com células fotovoltaicas. O fotoanodo e o fotocátodo são geralmente separados fisicamente, mas podem ser combinados em uma estrutura monolítica (Figura 1.3e) ou utilizando um substrato de metal com um anodo depositado de um lado e um catodo de outro, e selando as bordas (Figura 1.3f).

**Figura 1.3 – Células PEC (SC – semiconductor; M – metal; WE – eletrodo de trabalho; CE – contra-eletrodo).**



Fonte: Reimpresso com permissão de Minggu *et al.* (2010), Copyright © 2010, Elsevier Ltd.

A eficiência das células PEC é geralmente limitada pela cinética lenta das reações de oxidação nos fotoanodos, a qual ocorre a taxas significativas apenas quando uma força

eletromotriz externa é aplicada ao fotoanodo. Assim, o desafio para se obter dispositivos fotoeletroquímicos de alta eficiência consiste no desenvolvimento ou otimização de fotoanodos em termos da sua estrutura e seleção do semicondutor para uso eficiente em reações de oxidação que ocorrem sem a necessidade de aplicação de qualquer fonte de energia externa além de radiação eletromagnética.

Entre os fotoanodos descritos na literatura,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e BiVO<sub>4</sub> têm sido relatados como os semicondutores mais promissores para uso em células PEC devido a suas altas eficiências teóricas para conversão de energia solar em energia química. Entretanto, a atividade fotoeletroquímica do  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é limitada pela sua baixa capacidade de absorção de luz, pela curta duração do tempo de vida do estado excitado ( $\sim 10^{-12}$  s), baixa cinética da reação de oxidação e curto comprimento de difusão (distâncias média  $L_n$  ou  $L_p$  percorrida pelos portadores de carga em movimento no material) de elétrons e buracos fotogerados (KLAHR *et al.*, 2012).

Como uma alternativa a semicondutores do tipo-*n*, tem-se o BiVO<sub>4</sub> monoclinico (Figura 1.3), com um *band gap* direto de 2,4 eV, permitindo-lhe absorver cerca de 11% do espectro solar, é um dos fotoanodos mais ativos para a oxidação da água (COOPER *et al.*, 2015). Assumindo que o BiVO<sub>4</sub> tem uma eficiência faradaica de 100%, fotocorrentes teóricas de  $\sim 7,5 \text{ mA cm}^{-2}$  em 1,23 V<sub>ERH</sub> (volts *versus* eletrodo reversível de hidrogênio) poderia ser alcançado sob irradiação com um simulador solar AM 1,5G ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) (CHEN *et al.*, 2010). No entanto, na prática, a eficiência STH do BiVO<sub>4</sub> não modificado ainda é extremamente baixa (usualmente <1%), devido a rápida recombinação dos pares elétron-buraco fotogerados, propriedades de transporte de cargas deficientes e baixa cinética de oxidação da água (PARK *et al.*, 2013). Para melhorar a eficiência da conversão de luz do BiVO<sub>4</sub>, várias estratégias como o controle da morfologia, construção de heterojunções, dopagem de semicondutores e adição de cocatalisadores para melhorar a cinética de evolução de oxigênio têm sido desenvolvidas recentemente (HUANG *et al.*, 2014; PARK *et al.*, 2013).

Altas densidades de fotocorrente ( $5,26 \text{ mA cm}^{-2}$  e  $3,6 \text{ mA cm}^{-2}$ ) geradas por dispositivos PEC constituídos por fotoanodos à base de BiVO<sub>4</sub> têm sido reportadas por ZHONG *et al.* (2011) e ABDI *et al.* (2012), respectivamente. Todas as densidades de fotocorrentes a seguir referem-se a condições padrão, com uma iluminação de AM 1,5G, intensidade de 1 sol ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ) e medição realizada a cerca de 1,23 V em relação ao ERH (eletrodo reversível de hidrogênio).

Até o momento, o melhor fotoanodo relatado na literatura é um nanobastão com estrutura do tipo *core-shell* WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> com Co-Pi como catalisador que produziu uma

densidade de fotocorrente de  $6,72 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $1,23 \text{ V vs. ERH}$  (PIHOSH *et al.*, 2015). Entretanto, estes valores ainda são inferiores aos  $7,6 \text{ mA cm}^{-2}$ , que é o limite teórico da densidade de fotocorrente que pode ser alcançada por  $\text{BiVO}_4$  tendo um *band gap* de  $2,4 \text{ eV}$  sob luz solar (AM 1,5G) (TOLOD *et al.*, 2017). O ajuste da morfologia e composição podem melhorar a separação e transporte de cargas nos fotoanodos  $\text{BiVO}_4$ . Além disso, a acumulação de buracos na interface do fotoanodo/eletrólito, muitas vezes resulta em fotocorrosão do eletrodo (PARK *et al.*, 2013).

O uso de semicondutores compósitos é mais vantajoso que o uso de materiais individuais. Construindo-se uma heteroestrutura de semicondutores (formada pelo contato direto de dois semicondutores) é uma das abordagens mais eficazes para promover a separação e transporte das cargas fotogeradas (HUANG *et al.*, 2014).

O acoplamento de  $\text{BiVO}_4$  com outros semicondutores de óxidos metálicos para formar heteroestruturas, normalmente melhora a eficiência de separação de elétrons-buracos no semicondutor. A rápida injeção de elétrons da banda de condução de  $\text{BiVO}_4$  para a banda de condução de outro semicondutor que esteja localizado a um potencial mais positivo pode separar fisicamente elétrons de buracos da banda de valência de  $\text{BiVO}_4$  e efetivamente reduzir a sua recombinação. Como exemplo de heteroestruturas fabricadas pode-se citar  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiVO}_4$ ,  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{BiVO}_4$ ,  $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ ,  $\text{BiOCl}/\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$  e  $\text{ZnO}/\text{BiVO}_4$  (PARK *et al.*, 2013).

LI *et al.* (2015), fabricaram uma heterojunção formada por  $\text{BiVO}_4/\text{FeVO}_4$ , a qual mostrou maior atividade na fotodegradação do metronidazol (fármaco não biodegradável, com suspeitas de ser cancerígeno, e muito presente em águas residuárias) sob irradiação de luz visível em relação aos componentes individuais  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{FeVO}_4$ . De acordo com os resultados experimentais e o cálculo teórico da estrutura eletrônica, a melhor atividade fotocatalítica da heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{FeVO}_4$  poderia originar-se da transferência rápida de elétrons e buracos fotogerados entre  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{FeVO}_4$ , suprimindo a recombinação e expandindo a absorção na faixa espectral visível.  $\text{FeVO}_4$  é um semicondutor constituído por elementos terra-abundantes e que apresenta absorção de luz visível a partir de  $600 \text{ nm}$ , correspondendo a um *bandgap* de cerca de  $2,06 \text{ eV}$ , o que facilita a absorção de cerca de  $45\%$  da energia do espectro solar incidente (BISWAS e BAEG, 2013).

Outra estratégia para melhorar a eficiência de  $\text{BiVO}_4$  consiste na dopagem com diferentes cátions. Por exemplo, a substituição isomórfica de  $\text{V}^{5+}$  por ions de maior carga e raio atômico  $\text{Mo}^{6+}$  ou  $\text{W}^{6+}$ , os quais podem modificar a estrutura cristalina de  $\text{BiVO}_4$ , levando a melhorias significativas na eficiência deste para a oxidação da água, devido a alterações ópticas

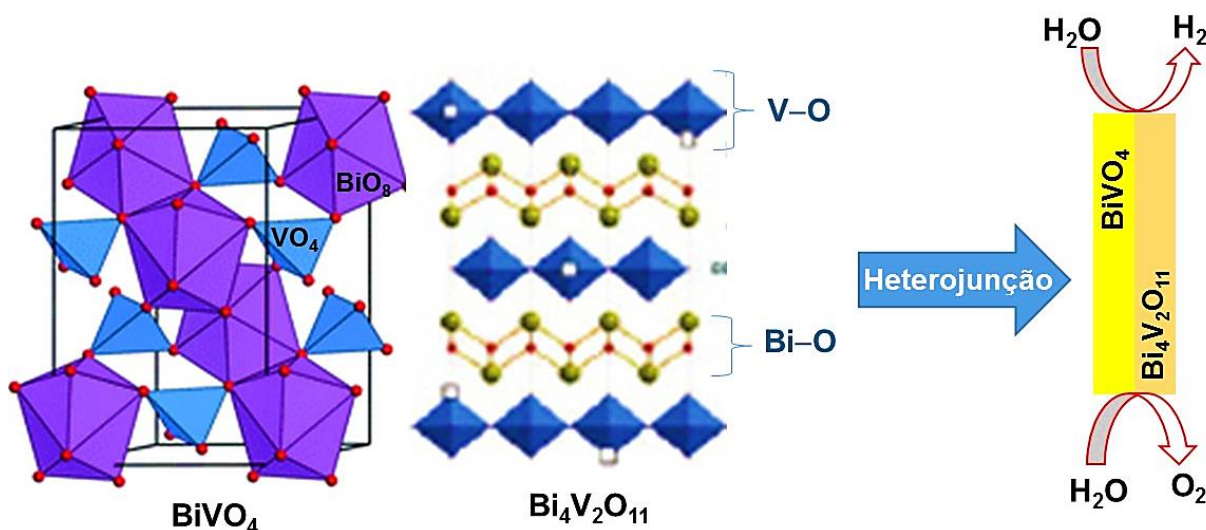
e elétricas do metal hospedeiro, bem como as bandas de valência e condução (HUANG *et al.*, 2014; PARK *et al.*, 2013; ZHAO *et al.*, 2010).

Outro material menos estudado é o  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (Figura 1.3) que pertence ao grupo da família *Aurivillius* possuindo a fórmula geral  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)(\text{A}_{m-1}\text{B}_m\text{O}_{3m+1})^-$  com  $m = 1$ . Na fórmula os metais A e B estão em números de coordenação 12 e 6, respectivamente. O  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  é formado por camadas intercaladas de  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  espaçadas por blocos de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Ele tem três estruturas diferentes:  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . A fase  $\alpha$  (monoclínica e ortorrômbica) é estável até 440 °C, a fase  $\beta$  (ortorrômbica) é estável no intervalo de temperatura (440 °C – 560 °C) e a fase  $\gamma$  (tetragonal) é estável em temperaturas acima de 560 °C (KAUR *et al.*, 2014). A energia de *band gap* óptico do  $\beta\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  é reportado ser de 1,99 a 2,5 eV, o que permite o  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ser ativado com luz visível (KAUR *et al.*, 2014). Os valores para o *band gap* óptico são controlados pelas condições de síntese e depende da presença de impurezas e defeitos estruturais (ABRAHAMS *et al.*, 1998). Este semiconductor tem sido dopado com diferentes cátions em diferentes estados de oxidação para o bismuto ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) e/ ou vanádio ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$ ). Dependendo da substituição catiônica, as composições resultantes estabilizadas são as estruturas  $\alpha$  ou  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (BAG e BEHERA, 2015).

KAUR *et al.* (2014) estudaram a dopagem do  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  com  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  com o objetivo de modificar a estrutura do  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e consequentemente suas propriedades ópticas. Eles observaram que a dopagem do  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  com  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  levou a uma diminuição na energia de *band gap* quando comparado com o material não dopado.

O conceito de heterojunção ou heteroestrutura foi comprovado ser uma excelente alternativa para projetar materiais com melhores propriedades fotocatalíticas (JANG *et al.*, 2012). A combinação de dois semicondutores tem sido relatada por alterar a estrutura eletrônica na interface entre os semicondutores, aumentando assim a absorção de luz, a separação das cargas e a cinética das reações fotoquímicas (KRONAWITTER *et al.*, 2011). Por isso, neste trabalho, foi proposto o acoplamento da perovskita  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  com  $\text{BiVO}_4$  (Figura 1.4) devido ao seu nível de banda de condução ser mais negativo do que a EBC do  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (DING *et al.*, 2013). Neste caso, os elétrons excitados podem ser conduzidos pela banda de condução de  $\text{BiVO}_4$  para a banda de condução de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , melhorando a separação das cargas nos semicondutores.

**Figura 1.4 – Estrutura química para  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .**



Fonte: Adaptado com permissão de Zhao *et al.*, (2011), Copyright © 2011, Royal Society of Chemistry, e de Zhang e Ueda (2013), Copyright © 2013, American Chemical Society.

Neste trabalho, objetivou-se desenvolver dispositivos fotoeletroquímicos a partir da formação de uma heterojunção entre  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  pura e dopada com diferentes teores de tungstênio (i.e. 1, 2 e 3 massa%) para geração de corrente elétrica ou de hidrogênio molecular gasoso, por irradiação luminosa sobre água ou materiais de efluentes líquidos (glicerina e vinhaça) provenientes das indústrias de biodiesel e sucroalcooleiras.

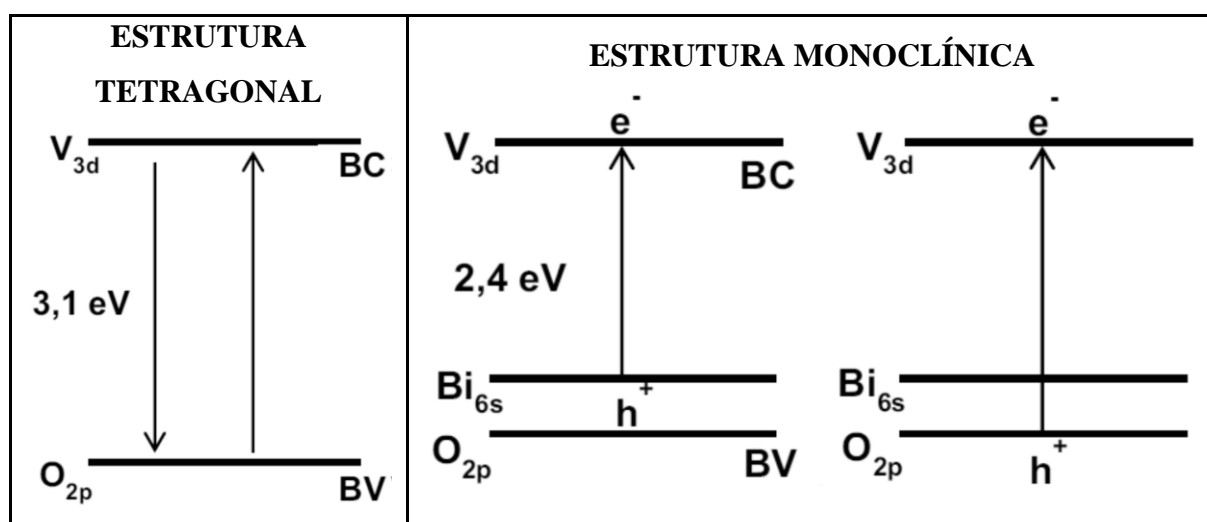
O desenvolvimento desta tese foi realizado sob a forma de artigos, onde pretendeu-se provar que é possível fabricar filmes pelo método de deposição *spray pyrolysis* constituídos pela heterojunção íntima entre dois semicondutores diferentes sem a necessidade de síntese individual, e que o material formado será mais fotoativo do que se estivessem sendo utilizados separadamente. Bem como, a adição de tungstênio na rede cristalina do  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  pode melhorar a cinética de transferência e transporte de cargas, corroborando para o aumento na eficiência de conversão da luz em energia. Também neste estudo, devido à característica de material ferroelétrico (formar de dipolos “cargas positivas e negativas”) de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , se espera que o fotoeletrodo possa atuar de forma bifuncional, podendo ser tanto fotocátodo ou fotoanodo. E, por fim, consideramos que o material sintetizado neste trabalho, com o auxílio da luz solar, efetue o processo de oxidação fotoeletroquímica das soluções contendo resíduos da cadeia produtiva dos biocombustíveis (glicerina bruta e vinhaça). Neste último caso, o dispositivo fotoeletroquímico será capaz de realizar a clivagem da água em paralelo com a degradação dos resíduos líquidos e a conversão da luz solar em hidrogênio verde ou eletricidade, tornando-se um sistema de tratamento de resíduos e cogeração de energia altamente sustentável.



## 1.1 Referencial teórico

Neste item da introdução serão descritos alguns trabalhos que serviram de referência na idealização desta tese de doutorado. Como já relatado na introdução,  $\text{BiVO}_4$  possui duas formas estruturais, e com diferentes transições eletrônicas (Figura 1.5). A estrutura tetragonal tem *bandgap* de 3,1 eV e pode ser excitada apenas por radiação ultravioleta, enquanto a estrutura monoclínica tem *bandgap* de 2,4 eV e pode ser excitado tanto por radiação visível quanto por radiação ultravioleta, permitindo que uma maior parte da radiação solar possa ser absorvida (KUDO *et al.*, 1999; WALSH *et al.*, 2009; ZHAO *et al.*, 2010).

**Figura 1.5 – Diagrama de energia do  $\text{BiVO}_4$  monoclínico e tetragonal.**



Fonte: Kudo *et al.* (1999). Adaptado.

O vanadato de bismuto ( $\text{BiVO}_4$ ) é um material semiconductor do tipo-*n* que tem chamado muito a atenção nos últimos anos devido a sua ferroelasticidade, condutividade iônica, fotocromismo e elevada atividade fotocatalítica e fotoeletrocatalítica quando irradiado com luz de comprimento de onda  $\lambda \leq 520$  nm, tanto na degradação de compostos orgânicos em meio aquoso, quanto na quebra parcial da molécula de água para geração de hidrogênio e oxigênio (SILVA, 2012).

LIANG *et al.* (2011) construíram um fotoeletrodo composto pela junção  $\text{BiVO}_4/\text{SnO}_2$ , por meio da colocação de uma fina camada  $\text{SnO}_2$  (cerca de 10 nm) entre  $\text{BiVO}_4$  e o substrato FTO, utilizando-se do método de deposição *spray pyrolysis*. Observou-se um aumento significativo no IPCE. Os autores explicaram que, sem a camada  $\text{SnO}_2$ , os estados defeituosos relacionados ao FTO formados na interface FTO/ $\text{BiVO}_4$  atuam como centros de

recombinação. No entanto, quando a camada  $\text{SnO}_2$  é inserida, a camada  $\text{SnO}_2$  com uma borda da banda de condução muito positiva atua como um espelho de buracos, significando que os buracos são "refletidos" na junção  $\text{BiVO}_4/\text{SnO}_2$ , presumivelmente impedindo a recombinação elétron–buraco nos estados defeituosos relacionados ao FTO. Além disso, os efeitos da passivação introduzidos por essas camadas finas também incluem uma redução na recombinação de cargas em estados de superfície, um aumento na cinética de reação e a proteção do semicondutor contra corrosão química (LIU, R., *et al.*, 2014). A mudança na morfologia também foi verificada pelo estudo de DOS SANTOS *et al.* (2016b), sendo produzidos fotoanodos com filmes depositados pelo método *spray pyrolysis* à base da heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , e no fotoanodo onde houve a ausência da prévia passivação por  $\text{SnO}_2$  obtiveram um filme com morfologia do tipo fibrosa e quando o fotoanodo sofreu a prévia passivação com  $\text{SnO}_2$  ocorreu a formação de um filme com morfologia do tipo esponja, concluíram que o fotoanodo com o o filme fibroso era mais fotoativo devido à menor resistência na separação e transporte de cargas fotogeradas através da interface fotoeletrodo/eletrólito.

LUO *et al.* (2011) prepararam fotoeletrodos  $\text{BiVO}_4$  dopados com vários íons metálicos (Mo, W, Ta, Zr, Si, Ti, La, Fe, Sr, Zn e Ag) por um método de decomposição organometálico modificado e observaram que a dopagem com  $\text{Mo}^{6+}$  ou  $\text{W}^{6+}$  aumentava a fotocorrente. O aumento observado foi atribuído à maior condutividade e uma possível ampliação no comprimento da difusão dos buracos fotogerados. Um estudo com espectroscopia Raman confirmou que os íons  $\text{Mo}^{6+}$  e  $\text{W}^{6+}$  estavam localizados nos sítios  $\text{V}^{5+}$ . O crescimento da densidade dos transportadores de carga, os quais servem como doadores de elétrons, é devido a dopagem de  $\text{BiVO}_4$  com Mo ou W, sendo confirmada pela alteração da inclinação da reta obtida pela aquisição de dados Mott-Schott.

No entanto, o aumento na densidade de portadores de carga causa vários efeitos sobre as propriedades fotoeletroquímicas do eletrodo. Em primeiro lugar, eleva o nível de Fermi em  $\text{BiVO}_4$  tipo-*n* (ou seja, movimento na direção negativa se o eixo de energia estiver em  $V$  vs. ERH), consequentemente criando uma flexão da banda mais significativa na região de carga espacial do que o  $\text{BiVO}_4$  puro devido a uma diferença maior entre o nível de Fermi de  $\text{BiVO}_4$  e o potencial redox do eletrólito (ou entre o nível de Fermi de  $\text{BiVO}_4$  e qualquer potencial aplicado). O campo elétrico aprimorado na camada de carga espacial facilita a separação elétron–buraco nesta região. Apesar disso, também terá o efeito de diminuir a largura da camada de carga espacial. Portanto, o nível de dopagem ideal que maximiza a separação elétron–buraco variará dependendo dos vários fatores do material hospedeiro, como o coeficiente de absorção,

o comprimento de difusão de portadores minoritários e a morfologia que afeta o volume da camada de carga espacial (PARK *et al.*, 2013).

ZHAO *et al.* (2010) realizaram cálculos DFT (*Density Functional Theory*) e concluíram que a massa efetiva de buracos diminuíram ligeiramente por causa da dopagem com Mo ou W ( $m_h^*/m_0 = 0,41, 0,34$  e  $0,35$  para o  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Mo-BiVO}_4$  e  $\text{W-BiVO}_4$ , respectivamente), enquanto a massa efetiva de elétrons aumenta ( $m_e^*/m_0 = 0,55, 1,16$  e  $0,78$  para  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Mo-BiVO}_4$  e  $\text{W-BiVO}_4$ , respectivamente). Através do cálculo dos momentos dipolos de  $\text{VO}_4$  tetraédrico em  $\text{BiVO}_4$  puro,  $\text{BiVO}_4$  dopado com Mo e  $\text{BiVO}_4$  dopado com W, descobriram uma diferença significativa ( $\text{BiVO}_4$ : 0,0009 Debye,  $\text{Mo-BiVO}_4$ : 0,0179 Debye,  $\text{W-BiVO}_4$ : 0,0209 Debye). O campo elétrico interno gerado pelo momento dipolo do poliedro distorcido foi descrito como tendo o efeito de promover a separação de cargas no processo inicial da foto-excitação. (INOUE *et al.*, 1991; SATO *et al.*, 2003).

Os cálculos de DFT efetuados por PARK *et al.* (2011) não previram nenhuma alteração notável na forma das bandas de valência e de condução devido a dopagem com Mo ou W. Isso significa que as massas efetivas e a mobilidade de elétrons e buracos fotogerados seria fracamente afetada pela dopagem se o transporte de cargas for principalmente governado pela banda de condução de grandes polarons. Seus cálculos também mostraram que o excesso de elétrons de W ou Mo localizados em um átomo de V, formam centros  $\text{V}^{4+}$  e causam distorções estruturais locais. Neste caso, se o transporte de cargas em  $\text{BiVO}_4$  for principalmente regido pelo transporte de pequenos polarons (ou seja, a migração de centros distorcidos formados por  $\text{V}^{4+}$ ), uma maior mobilidade dos portadores de carga é esperada quando a densidade destes é aumentada, porque uma maior concentração de pequenos polarons levaria para uma grande sobreposição entre eles, reduzindo assim a energia de ativação para o salto-polaron.

Entre os co-catalisadores para evolução de  $\text{O}_2$  (CEO) mais eficientes conhecidos até o momento e que são capazes de operar em condições de pH quase neutras, se trata do catalisador de tipo Co-Pi. Os catalisadores de auto-regeneração, tais como Co-Pi, Co-Ci e Co-Bi, podem ser eletrodepositados *in situ* com uma certa quantidade (por exemplo, 0,5 mM) de íons  $\text{Co}^{2+}$  numa solução de tampões fosfato, carbonato e borato, respectivamente, através da aplicação de um potencial fixo (TOLOD *et al.*, 2017). No entanto, o uso destes catalisadores requer a utilização de um eletrólito tamponado para o controle do pH no momento da anodização, bem como um controle adequado da quantidade de íons  $\text{Co}^{2+}$  na solução. O último aspecto é indispensável para garantir a propriedade de auto-regeneração do eletrodo. No entanto, também pode causar uma sobrecarga de catalisadores de tipo Co-Pi na superfície do

eletrodo, o que pode acontecer quando o  $\text{Co}^{2+}$  na solução ou o potencial aplicado são muito altos, com conseqüente desativação do fotoeletrodo. De fato, a foto-eletrodeposição de Co-Pi em 1,32 V *vs.* ERH durante um período de 60 s foi relatada como sendo as condições ótimas para um desempenho aprimorado dos fotanodos de  $\text{BiVO}_4$ , enquanto tempos mais longos podem levar a uma redução na fotoatividade do fotoeletrodo (JIA *et al.*, 2012).

A seguir são listados na tabela 2.1 alguns trabalhos sobre a utilização de fotoanodos à base de  $\text{BiVO}_4$  puro, dopado, com co-catalisador e/ ou heterojunções em células fotoeletroquímicas para oxidação da água.

**Tabela 1.1 – Trabalhos envolvendo fotoanodos com  $\text{BiVO}_4$ , usando o eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .**

Fotoanodo	Eletrólito	Fonte de iluminação	Comentário	Referência
$\text{BiVO}_4$ dopado com B (0,6 at.%)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5 M (pH = 6,6)	Simulador de luz solar (100 mW $\text{cm}^{-2}$ )	Teste com 3 eletrodos, obtendo densidade de fotocorrente 0,212 mA $\text{cm}^{-2}$ a 1,23 V <i>vs.</i> ERH, com eficiência ABPE = 0,52% a 0,55 V <i>vs.</i> ERH	SHAN <i>et al.</i> (2015)
Ag@AgCl/ $\text{BiVO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5 M	Simulador de luz solar (100 mW $\text{cm}^{-2}$ , <i>cut off</i> do filtro ( $\lambda \cong 420$ nm))	Teste com 3 eletrodos obtiveram densidade de fotocorrente de $2,12 \times 10^{-3}$ mA $\text{cm}^{-2}$ a 1,23 V <i>vs.</i> ERH	LI <i>et al.</i> (2015)
$\text{BiVO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 1 M	Simulador de luz solar (100 mW $\text{cm}^{-2}$ )	Teste com 3 eletrodos, obtendo densidade de fotocorrente de 0,4 mA $\text{cm}^{-2}$ a 1,23 V <i>vs.</i> ERH, e eficiência IPCE de 19% a 355 nm de intensidade	BRACK <i>et al.</i> (2015)
(15 wt.%) $\text{BiIO}_4$ / $\text{BiVO}_4$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 M	luz visível (1 mW $\text{cm}^{-2}$ )	Teste com 3 eletrodos obtendo densidade de fotocorrente de $6,5 \times 10^{-3}$ mA $\text{cm}^{-2}$ a 0 V <i>vs.</i> ECS	HUANG <i>et al.</i> (2015)
H: $\text{BiVO}_4$ ( $\text{BiVO}_4$ tratado a 400 °C com $\text{H}_2$ )	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5 M	Simulador de luz solar (100 mW $\text{cm}^{-2}$ )	Teste com 3 eletrodos obtendo densidade de fotocorrente de 3,31 mA $\text{cm}^{-2}$ a 1,6 V <i>vs.</i> ERH	SINGH <i>et al.</i> (2015)

Dupla camada WO <sub>3</sub> / BiVO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	Iluminação solar	Teste com 3 eletrodos obtendo densidade de fotocorrente de 3,3 mA cm <sup>-2</sup> a 1,23 V vs. ERH	MA <i>et al.</i> (2014)
Mo:BiVO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	Iluminação com lâmpada de xenônio 300 W	Teste com 3 eletrodos obtendo densidade de fotocorrente de ~1,2 mA cm <sup>-2</sup> a 1,23 V vs. ERH	ZHOU <i>et al.</i> (2014)
1D Co-Pi / BiVO <sub>4</sub> / ZnO	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,2 M	Iluminação com lâmpada de xenônio 150 W	Teste com 3 eletrodos obtendo densidade de fotocorrente de 3 mA cm <sup>-2</sup> a 1,23 V vs. ERH, e eficiência STH = 0.88%	MONIZ <i>et al.</i> (2014)
5% Mo- BiVO <sub>4</sub> (nano flocos)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,2 M, sob	Luz solar (100 mW cm <sup>-2</sup> )	Teste com 3 eletrodos obtendo densidade de fotocorrente de 0,6 mA cm <sup>-2</sup> a 1,23 V vs. ERH	HE <i>et al.</i> (2014)
2% W, 6% Mo-BiVO <sub>4</sub> (nano flocos)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,2 M	Luz solar (100 mW cm <sup>-2</sup> )	Teste com 3 eletrodos alcançaram densidade de fotocorrente de 0,8 mA cm <sup>-2</sup> a 1,23 V vs. ERH	HE <i>et al.</i> (2014)
CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / BiVO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	Iluminação solar (100 mW cm <sup>-2</sup> )	Teste com 3 eletrodos obtendo densidade de fotocorrente de 0,96 mA cm <sup>-2</sup> a 1,23 V vs. ERH	KIM <i>et al.</i> (2014)
BiVO <sub>4</sub> / 1D-WO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	Iluminação com lâmpada de xenônio 300W (100 mW cm <sup>-2</sup> )	Teste com 3 eletrodos obtendo densidade de fotocorrente de 2,0 mA cm <sup>-2</sup> a 1,23 V vs. ERH	PILLI <i>et al.</i> (2013)
H:BiVO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	Iluminação com lâmpada de xenônio 150 W (100 mW cm <sup>-2</sup> )	Teste com 3 eletrodos obtendo densidade de fotocorrente de ~2 mA cm <sup>-2</sup> a 1,23 V vs. ERH	WANG <i>et al.</i> (2013)

Através dos dados da tabela 1.1 observa-se que, os fotoanodos contendo BiVO<sub>4</sub> puro é menos fotoativo em relação aos dopados com W ou Mo, e os fotoanodos contendo co-

catalisador Co-Pi e/ ou tratados com  $H_2$  são mais fotoativos do que os citados anteriormente. Mas, os fotoanodos que se destacaram foram os que continham uma heterojunção ou dupla camada  $WO_3$  /  $BiVO_4$ , o qual no teste com 3 eletrodos alcançaram densidade de fotocorrente de  $3,3 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $1,23 \text{ V vs. ERH}$ , bem acima dos demais.

Corroborando à observação anterior, pode-se ver a partir dos dados da Tabela 1.2 que os fotoanodos  $BiVO_4$  de melhor desempenho até à data são geralmente compostos pelos seguintes componentes: (I) uma heterojunção com o condutor  $WO_3$  como uma estrutura *core*, que é sintetizada através de técnicas de deposição física, e deposição de ângulo inclinado e oblíquo; (II)  $BiVO_4$  de estrutura *shell* sintetizada em solução, com uma preferência por métodos de eletrodeposição; (III) dopantes, usualmente Mo e W, que aumentam a densidade do transportador de cargas e são normalmente introduzidas com os precursores  $BiVO_4$  em solução; e, (IV) co-catalisadores para evolução de oxigênio, que são geralmente Co-Pi ou  $FeOOH/NiOOH$  que são utilizados para o aprimoramento da cinética de oxidação da água e incorporados através de uma técnica de eletrodeposição fotossensível (TOLOD *et al.*, 2017).

**Tabela 1.2 – Melhores fotoanodos baseados em  $BiVO_4$ :  $J$  (medido para um sistema de 3 eletrodos a  $1,2\text{--}123 \text{ V vs. ERH}$ , sob iluminação com um simulador de luz solar ( $100 \text{ mW cm}^{-2}$  AM 1,5 G)).**

Fotoanodo	$J$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	Área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ )	Eficiência	Estabilidade	Referência
Nanorodos $WO_3/BiVO_4$ com Co-Pi	6,72	0,226	IPCE 80–90%, 400–500 nm a $1 \text{ V}$ vs. ERH	Não relatado	PIHOSH <i>et al.</i> , (2015)
Nanocone $Mo:BiVO_4/Fe(Ni)O$ OH com $SiO_x/Pt/SnO_2$	5,82	0,25	IPCE > 75%, <460 nm, a $1,23 \text{ V}$ vs. ERH; ABPE ~2.05% at $0,62 \text{ V vs.}$ ERH	Cerca de $5,8$ $\text{mA cm}^{-2}$ a $1,23 \text{ V vs.}$ ERH por 5 h	QIU <i>et al.</i> , (2016)

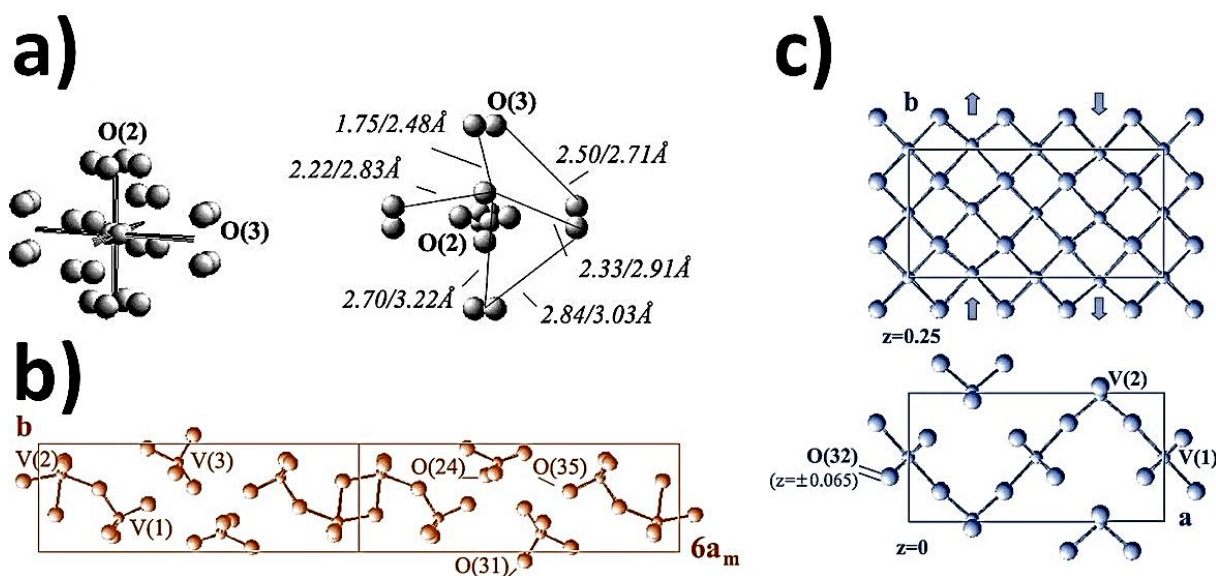
Nanoestruturas em hélice WO <sub>3</sub> /(W, Mo):BiVO <sub>4</sub> com FeOOH/NiOOH	5,35	2,25	IPCE 90%, 330–450 nm a 1.23 V vs. ERH	Cerca de 3 mA cm <sup>-2</sup> a 1,23 V vs. ERH durante 7 dias (queda de 8,7%)	SHI <i>et al.</i> , (2014)
N:BiVO <sub>4</sub> com FeOOH/NiOOH	5,0	0,1–0,2	IPCE 50–60%, 400–470 nm a 0.6 V vs. ERH	Cerca de 3,5 mA cm <sup>-2</sup> a 1,03 V vs. ERH durante 12 h	T. W. KIM <i>et al.</i> , (2015)
(H, 3% Mo):BiVO <sub>4</sub> com Co-Ci	4,9	Não especificado	IPCE ~ 80%, 420 nm a 1,23 V vs. ERH	Cerca de 3,5 mA cm <sup>-2</sup> a 1,03 V vs. ERH durante 12 h	J. H. KIM, <i>et al.</i> , (2015)
BiVO <sub>4</sub> nanoporoso com FeOOH/NiOOH	4,2	0,2	ABPE 2,2% a 0,58 V vs. Pt	2,73 mA cm <sup>-2</sup> a 0,6 V vs. ERH durante 48 h	KIM e CHOI (2014)
Nanocone Mo:BiVO <sub>4</sub> com SiO <sub>x</sub> /Pt/SnO <sub>2</sub>	4,18	0,25	ABPE cerca de 0,75% a 0,87 V vs. ERH	Não relatado	QIU <i>et al.</i> , (2016)
WO <sub>3</sub> /(W, Mo):BiVO <sub>4</sub> com FeOOH/NiOOH	4,0	2,25	Não relatado	Não relatado	SHI <i>et al.</i> , (2016)
BiVO <sub>4</sub> gradiente-dopado por W (0% - 1%) com Co-Pi	3,6	Não especificado	Eficiência na separação de cargas em até 80%	Não relatado	ABDI <i>et al.</i> , (2013)
BiVO <sub>4</sub> nanoporoso com FeOOH	3,6	0,2	Não relatado	Não relatado	T. W. KIM <i>et al.</i> , (2014)

Fonte: TOLOD *et al.* (2017). Adaptado.

Com respeito à perovskita  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , sabe-se que é utilizada em diversas aplicações, tais como catálise, sensores de gás, eletrólitos de estado sólido como materiais de eletrodos para baterias recarregáveis de lítio, detectores piroelétricos, células a combustível, etc (BIZ, 2005).

De acordo com VANNIER *et al.* (2003), as diferentes condutividades e energias de ativação de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  correspondentes aos polimorfos  $\alpha$ -,  $\beta$ -, e  $\gamma$ - estão correlacionadas com o grau de desordem de suas estruturas cristalinas específicas. A maior desordem é observada no polimorfismo  $\gamma$ - (Figura 1.6a) de alta temperatura onde todos os átomos de O do ambiente de coordenação V são desordenados e envolvidos no processo de difusão. Desta forma, esta situação está associada à condução de oxigênio mais rápida e a menor energia de ativação de 0,2 eV. Uma desordem complexa, mas envolvendo um número limitado de átomos de O, caracteriza na temperatura ambiente o polimorfo  $\alpha$ - (Figura 1.6b), levando a uma baixa condutividade e uma energia de ativação média de 0,6 eV. O intermediário polimorfo  $\beta$ - (Figura 1.6c) é caracterizado por uma alta energia de ativação de 1,0 eV devido a uma estrutura bastante ordenada, onde um dos dois ambientes V–O exibe uma desordem bastante simples que leva a um valor de condutividade média.

**Figura 1.6 – (a) O oxigênio das ligações V–O em torno do polimorfo  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , (b) Projeção das placas V–O ao longo da direção [001] na estrutura polimorfa  $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  na supercélula  $6a_m$ , e, (c) Projeção ao longo da direção [001] da estrutura polimórfica  $\beta\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  com a posição V (1) sendo idealizada em 0, 1/2, 0.**



Fonte: Reimpresso com permissão de Vannier *et al.* (2003), Copyright © 2002, Elsevier Science B. V.



A energia de *bandgap* óptico para  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  é reportado ser de 1,99 a 2,5 eV, o que lhe permite ser ativado com luz visível (KAUR *et al.*, 2014). Os valores para o *bandgap* óptico são controlados pelas condições de síntese e depende da presença de impurezas e defeitos estruturais (ABRAHAMS *et al.*, 1998).

O  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  é um fotocatalisador de semicondutores recentemente explorado, com características de não toxicidade, baixo custo e alta estabilidade química e térmica. Possui uma estrutura em camadas que consiste em placas  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]$  que são intercaladas por  $(\text{VO}_{3.5}\square_{0.5})^{2-}$  (CHEN *et al.*, 2013; AL-AREQUI *et al.*, 2014; DOS SANTOS *et al.*, 2016a). A estrutura em camadas exclusiva é favorável ao aumento da separação dos pares de elétrons e buracos fotogerados (JIANG *et al.*, 2012), que podem melhorar a propriedade fotocatalítica. Além disso, este composto apresenta uma resposta polar forte (PRASAD e VARMA, 1991; LU *et al.*, 2015), que pode formar o campo elétrico polar interno para melhorar ainda mais a separação de transportadores fotoinduzidos (WANG *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2014).

Assim, o fotocatalisador  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  atraiu a atenção para aplicações na degradação de compostos orgânicos sob iluminação solar (CHEN *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2014; LV *et al.*, 2015). Por exemplo, LIU *et al.* (2014) prepararam microesferas ocas formadas pela heterojunção  $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  por um método solvotérmico, e descobriram que esta heterojunção é altamente ativa para a fotodegradação de Rodamina-B sob irradiação de luz visível. Entre as amostras investigadas, a que continha 25 at% de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  apresentou a maior eficiência na degradação da Rodamina-B, cuja taxa de reação é cerca de 4 e 6 vezes mais rápida que a de  $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , respectivamente. Com base nos resultados dos espectros de impedância eletroquímica e de fotoluminescência, concluíram que a atividade fotocatalítica melhorada é atribuída à separação efetiva e transferência das cargas fotogeradas. Além disso, acredita-se que os buracos fotogerados e os radicais  $\cdot\text{O}^{2-}$  sejam as principais espécies ativas responsáveis pela degradação fotocatalítica.

JIANG *et al.* (2016), sintetizaram um fotocatalisador  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  puro através de um método solvotérmico. E, com base nos resultados teóricos e experimentais obtidos, propuseram um possível mecanismo fotocatalítico para explicar o processo de evolução fotocatalítica de  $\text{O}_2$  a partir da água sobre  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Sob irradiação leve, o semicondutor  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  estava excitado. Os elétrons e os buracos gerados por fótons se reúnem nas camadas  $(\text{VO}_{3.5}\square_{0.5})^{2-}$  e  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ , respectivamente, resultando em elétrons e buracos fotogerados espacialmente separados. Além disso, o campo polar interno acelera o processo de separação. Os elétrons fotogerados em  $(\text{VO}_{3.5}\square_{0.5})^{2-}$  podem ser capturados por  $\text{Ag}^+$  na solução aquosa  $\text{AgNO}_3$ , gerando  $\text{Ag}_{\text{metálico}}$ . Ao mesmo

tempo, os buracos fotogerados nas camadas  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  podiam oxidar diretamente a água para produzir  $\text{O}_2$ . Concluíram que, ambos  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e  $\text{BiVO}_4$  são estáveis durante o processo fotocatalítico. Além disso, o  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  exibe duas vantagens em comparação com o  $\text{BiVO}_4$ . Primeiro, o intervalo de banda de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (2,15 eV) é mais estreito do que o de  $\text{BiVO}_4$  (2,4 eV), significando que  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  pode absorver mais luz solar. Em segundo lugar, o campo polar interno de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  pode facilitar a separação efetiva de pares de elétrons e buracos fotogerados, o que é favorável à alta evolução fotocatalítica de  $\text{O}_2$ .

LV *et al.* (2015) fabricaram nanofibras da heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  através de um processo de *electrospinning*. Os nanocristais  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  com distribuição bem dispersa foram incorporados nas nanofibras  $\text{BiVO}_4$  para formar um contato interfacial nanométrico. As nanofibras da heterojunção com contato interfacial nanométrico exibiram atividade fotocatalítica muito maior do que as nanofibras  $\text{BiVO}_4$  puras. O contato interfacial nanométrico realizou uma separação e transferência mais efetiva de transportadores fotoinduzidos para obter propriedades muito melhores para a fotocatalise. Além disso, também foi observado um aumento de 10 vezes na intensidade da fotocorrente para as nanofibras da heterojunção, indicando que o aprimoramento das propriedades fotocatalíticas foi atribuído ao contato interfacial nanométrico com comportamento de transferência de portadores de cargas fotoinduzidos.

De acordo com LV *et al.* (2016) a criação de uma estrutura de junção de fase em fotocatalisadores é uma abordagem sábia para promover o desempenho fotocatalítico, uma vez que as junções de fase possuem potencial para inibir a recombinação de portadores de carga fotoinduzidos. Neste estudo sintetizaram nanofibras  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  com uma junção de fase  $\alpha$ - $\beta$  fabricadas via *electrospinning* com subsequente calcinação. A técnica *electrospinning* oferece a oportunidade de manter a  $\alpha$ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  de transformar em  $\beta$ - $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  completamente devido a um efeito de retardo eletroscendente, levando à formação de uma junção de fase  $\alpha$ - $\beta$   $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Além disso, a junção de fase  $\alpha$ - $\beta$   $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  realiza um alinhamento de banda do tipo II bem estabelecido. As medidas fotoeletroquímicas e a espectroscopia de fotoluminescência demonstraram que a estrutura de junção de fase tem um impacto significativo na separação e transporte de elétrons e buracos fotogerados. Portanto, a junção de fase  $\alpha$ - $\beta$  em nanofibras  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  mostra excelente atividade fotocatalítica em direção à redução de Cr (VI), degradação de MB e fixação de nitrogênio. A combinação das vantagens da técnica de *electrospinning* e dos fotocatalisadores de junção de fase pode ser uma visão para a construção de fotocatalisadores de maior eficiência.

DOS SANTOS *et al.* (2016a) descreveram que o acoplamento de materiais ferroelétricos exibindo polarização espontânea com semicondutores fotoativos sob luz visível, a qual pode ser uma abordagem provável para obter fotopotenciais de saída mais elevados. A polarização elétrica espontânea tende a promover a separação dos pares elétron–buracos fotogerados e pode produzir um fotopotencial maior do que o obtido a partir de uma heterojunção  $p-n$  convencional. Neste estudo, foi mostrado que uma camada de inversão de buracos induzida por uma perovskita ferroelétrica  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  na interface com  $\text{BiVO}_4$  de tipo- $n$  cria uma junção  $p-n$  virtual com fotopotencial elevado, fazendo com que a heterojunção destes semicondutores seja mais fotoativa para a clivagem da água do que os componentes individuais  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e  $\text{BiVO}_4$ . O fotopotencial de saída pode ser aumentado alterando a polarização e dopando o material ferroelétrico com tungstênio para produzir um fotopotencial relativamente grande de 1,39 V, diminuindo a recombinação na superfície e aumentando a fotocorrente em até 180%.

Recentemente, ZONG *et al.* (2017), desenvolveram uma técnica de crescimento de modelo sacrificial de esferas carbonáceas modificadas para construir esferas ocas de múltiplas conchas de Bi–V–O heteroestruturado. Ao tratar as esferas carbonáceas com NaOH aquoso, a adsorção simultânea de  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{VO}_3^-$  é bem sucedida, e através da calcinação controlada, as nanopartículas de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  são cristalizadas e interligadas nas esferas ocas de múltiplas conchas heteroestruturadas de Bi–V–O. Essas esferas ocas de Bi–V–O apresentam uma alta atividade fotocatalítica orientada pela luz visível para a decomposição de azul de metileno, e o material com o maior conteúdo de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  mostrou a melhor atividade fotocatalítica. Com o aumento do valor do pH de 4 para 10, a atividade fotocatalítica aumenta a uma taxa mais rápida. Vale ressaltar que a condição alcalina é mais benéfica para a degradação do azul de metileno sobre as esferas ocas de dupla casca de Bi–V–O. De acordo com os resultados da experiência, pode-se concluir que, com o alto valor de pH, a superfície Bi–V–O com carga negativa é favorável à migração de buracos fotogerados para a superfície da amostra. Além disso, o valor de pH da solução de reação tem um efeito sobre o potencial de *flat band* do fotocalisador formado por semicondutores. Com o maior valor de pH da solução de reação, o potencial de *flat band* que afeta a capacidade de oxidação do buraco fotogerado será menor. Portanto, com o valor de pH apropriado, o desempenho fotocatalítico de Bi–V–O atingirá o ponto alto. Como todos sabemos que as espécies ativas são necessárias para os fotocatalisadores. Em geral, a espécie ativa inclui  $\text{OH}^{\bullet-}$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$  e buracos ( $h^+$ ). Com a adição dos aditivos  $p$ -benzoquinona (um supressor de  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ), trietanolamina (um supressor de  $h^+$ ) e

isopropanol (um supressor de  $\text{OH}^\bullet$ ) nos sistemas de reação, a degradação fotocatalítica de azul de metileno diminui acentuadamente com a ajuda de trietanolamina. Embora o isopropanol tenha pouco a ver com a fotodegradação. Os resultados confirmam que os buracos fotogerados ( $h^+$ ) desempenham o papel mais importante no processo fotocatalítico de esferas ocas heteroestruturadas Bi–V–O.

LV *et al.* (2017), fabricaram nanotubos fibrosos de  $\text{Bi}^{5+}$ –BVO ( $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  auto-dopado com  $\text{Bi}^{5+}$ ) induzido por oxigênio ajustado ao ambiente durante o procedimento de tratamento térmico. Foi estudado a redução fotocatalítica de Cr (VI) irradiada sob luz visível ( $> 400 \text{ nm}$ ) na presença de ácido cítrico. O cálculo de DFT e os resultados experimentais indicaram que a dopagem com  $\text{Bi}^{5+}$  pode reduzir o *band gap* de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , o que contribui para o aumento da absorção de luz, verificada através da espectroscopia UV-Vis por reflectância difusa, e também diminui a posição da banda de condução e aumenta simultaneamente a posição da banda de valência. Além disso, a auto-dopagem por  $\text{Bi}^{5+}$  fornece a  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  características semicondutoras do tipo *n* e *p* simultaneamente, resultando na construção de uma homojunção *p-n*, a qual tem o transporte de cargas fotoinduzidas facilitadas e a recombinação elétron-buraco retardada, conforme dados de fotocorrente, decaimento do tempo transiente e espectroscopias de impedância eletroquímica, fotoluminescência e de fluorescência. Comparado com o BVO,  $\text{Bi}^{5+}$ –BVO exibe melhor atividade fotocatalítica, atingindo aproximadamente 87% da redução de Cr (VI) após 100 minutos. No entanto, apenas 47% de Cr (VI) podem ser reduzidos sob a mesma condição.

Avaliando as informações expostas neste referencial teórico, verifica-se que, mesmo acoplando os melhores componentes individuais não pode garantir a formação de um dispositivo mais eficiente, pois é necessário que esses componentes funcionem em condições em que são compatíveis. Isso, no entanto, se deve pela interação de certos fatores, como as condições operacionais e as propriedades do material, que por sua vez dependem dos métodos de síntese adotados, estabilidade, escalabilidade e custos.

Portanto, devido a abundância dos elementos químicos Bi, V e O na crosta terrestre, as energias de *bandgap* na faixa do espectro visível e os níveis de energia adequados das bandas de valência e condução tornam  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  atraentes para serem combinados na construção de uma virtual PEC *p-n*, porque permite eliminar os requisitos de potenciais termodinâmicos necessários nas células constituídas por um único semicondutor e a fim de realizar a clivagem da água ou foto-oxidação de resíduos líquidos (compostos orgânicos ou derivados da biomassa). Além disso, a configuração da célula PEC *p-n* também fornece maior fotopotencial de saída para formar  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  a partir da água (DOS SANTOS *et al.*, 2016a).

## 1.2 Referências

ABDI, F. F.; KROL, R. V. D. Nature and Light Dependence of Bulk Recombination in Co-Pi-Catalyzed BiVO<sub>4</sub> Photoanodes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 17, p. 9398-9404, 2012.

ABDI, Fatwa F. *et al.* Efficient solar water splitting by enhanced charge separation in a bismuth vanadate-silicon tandem photoelectrode. **Nature communications**, v. 4, art. n. 2195, 2013.

ABRAHAM, Isaac. *et al.* Effects of preparation parameters on oxygen stoichiometry in Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11-δ</sub>. **Journal of Materials Chemistry**, v. 8, n. 5, p. 1213-1217, 1998.

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2016**. Rio de Janeiro: ANP, 2016.

AL-AREQI, Niyazi AS *et al.* Photodegradation of 4-SPPN dye catalyzed by Ni (II)-substituted Bi<sub>2</sub>VO<sub>5.5</sub> system under visible light irradiation: influence of phase stability and perovskite vanadate-oxygen vacancies of photocatalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 381, p. 1-8, 2014.

BAG, S.; BEHERA, B. Structural, Dielectric and Ferroelectric Properties of Layered Bismuth Oxide of S<sub>m</sub> Doped Bi<sub>4</sub>V<sub>2-x</sub>S<sub>mx</sub>O<sub>11</sub> Ceramics. **International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering**, v. 5, n. 7, p. 321-326, 2015. ISSN 2250-2459 (on-line).

BIZ, H. **Processamento e caracterização de condutores de íons O<sup>2-</sup> a partir de cerâmicas BIMEVOX**. 151 p. 2005. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, 2005.

BISWAS, Soumya Kanti; BAEG, Jin-Ook. Enhanced photoactivity of visible light responsive W incorporated FeVO<sub>4</sub> photoanode for solar water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 34, p. 14451-14457, 2013.

BRACK, P. *et al.* Aerosol-Assisted CVD of Bismuth Vanadate Thin Films and Their Photoelectrochemical Properties. **Chemical Vapor Deposition**, v. 21, n. 1-2-3, p. 41-45, 2015.

CARVALHO JÚNIOR, Cícero Pereira. **Modelo de otimização aplicado ao balanço econômico da cogeração de energia, produção de álcool e açúcar na indústria canavieira.** 95 p. 2016. Dissertação de mestrado (Mestrado em Ciências), Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas-SP, 2016.

CHEN, X. *et al.* One-step approach to novel  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  hierarchical hollow microspheres with high visible-light-driven photocatalytic activities. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 3, p. 877-883, 2013.

CHEN, Z. *et al.* Accelerating materials development for photoelectrochemical hydrogen production: Standards for methods, definitions, and reporting protocols. **Journal of Materials Research**, v. 25, n. 1, p. 3-16, 2010.

COOPER, J. K. *et al.* Indirect Bandgap and Optical Properties of Monoclinic Bismuth Vanadate. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 6, p. 2969-2974, 2015.

DING, C. *et al.* Visible light driven overall water splitting using cocatalyst/ $\text{BiVO}_4$  photoanode with minimized bias. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 13, p. 4589-4595, 2013.

DOS SANTOS, Wayler S. *et al.* A hole inversion layer at the  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  interface produces a high tunable photovoltage for water splitting. **Scientific Reports**, v. 6, art. n. 31406, 2016a.

DOS SANTOS, Wayler S. *et al.* Photoelectrochemical water oxidation over fibrous and sponge-like  $\text{BiVO}_4/\beta\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  photoanodes fabricated by spray pyrolysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 247-256, 2016b.

GRÄTZEL, M. Review article Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 338-344, 2001.

HE, H. *et al.* Synthesis of  $\text{BiVO}_4$  nanoflake array films for photoelectrochemical water oxidation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 24, p. 9371-9379, 2014.

HUANG, H. *et al.* Novel BiIO<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> composite photocatalyst with highly improved visible-light-induced photocatalytic performance for rhodamine B degradation and photocurrent generation. **RSC Advances**, v. 5, n. 2, p. 1161-1167, 2015.

HUANG, Z.-F. *et al.* Nanostructured bismuth vanadate-based materials for solar-energy-driven water oxidation: a review on recent progress. **Nanoscale**, v. 6, n. 23, p. 14044-14063, 2014.

INOUE, Yasunobu; KUBOKAWA, Toyoyuki; SATO, Kazunori. Photocatalytic activity of alkali-metal titanates combined with ruthenium in the decomposition of water. **the Journal of Physical Chemistry**, v. 95, n. 10, p. 4059-4063, 1991.

JANG, J. S.; KIM, H. G.; LEE, J. S. Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting. **Catalysis Today**, v. 185, n. 1, p. 270-277, 2012.

JIA, Qingxin; IWASHINA, Katsuya; KUDO, Akihiko. Facile fabrication of an efficient BiVO<sub>4</sub> thin film electrode for water splitting under visible light irradiation. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 109, n. 29, p. 11564-11569, 2012.

JIANG, Jing *et al.* Synthesis and facet-dependent photoreactivity of BiOCl single-crystalline nanosheets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 10, p. 4473-4476, 2012.

JIANG, Zaiyong *et al.* One-Pot Solvothermal Synthesis of Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> as A New Solar Water Oxidation Photocatalyst. **Scientific reports**, v. 6, p. 22727, 2016.

KAUR, R.; THAKUR, S.; SINGH, K. Effect of two different sites substitution on structural and optical properties of Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11-δ</sub>. **Physica B: Condensed Matter**, v. 440, p. 78-82, 2014.

KIM, E. S. *et al.* Improved Photoelectrochemical Activity of CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> Heterojunction Photoanode by Reduced Surface Recombination in Solar Water Oxidation. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 20, p. 17762-17769, 2014.

KIM, Jin Hyun *et al.* Wireless solar water splitting device with robust cobalt-catalyzed, dual-doped BiVO<sub>4</sub> photoanode and perovskite solar cell in tandem: a dual absorber artificial leaf. **ACS nano**, v. 9, n. 12, p. 11820-11829, 2015.

KIM, Tae Woo *et al.* Simultaneous enhancements in photon absorption and charge transport of bismuth vanadate photoanodes for solar water splitting. **Nature communications**, v. 6, art. n. 8769, 2015.

KIM, Tae Woo; CHOI, Kyoung-Shin. Nanoporous BiVO<sub>4</sub> photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting. **Science**, v. 343, n. 6174, p. 990-994, 2014.

KLAHR, B. *et al.* Electrochemical and photoelectrochemical investigation of water oxidation with hematite electrodes. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 6, p. 7626-7636, 2012.

KRONAWITTER, C. X. *et al.* A perspective on solar-driven water splitting with all-oxide hetero-nanostructures. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 10, p. 3889-3899, 2011.

KUDO, A.; OMORI, K.; KATO, H. A Novel Aqueous Process for Preparation of Crystal Form-Controlled and Highly Crystalline BiVO<sub>4</sub> Powder from Layered Vanadates at Room Temperature and Its Photocatalytic and Photophysical Properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, n. 49, p. 11459-11467, 1999.

LI, H. *et al.* Hierarchically Z-scheme photocatalyst of Ag@AgCl decorated on BiVO<sub>4</sub> (0 4 0) with enhancing photoelectrochemical and photocatalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 170-171, p. 206-214, 2015.

LI, Jinhai *et al.* Facile synthesis and high activity of novel BiVO<sub>4</sub>/FeVO<sub>4</sub> heterojunction photocatalyst for degradation of metronidazole. **Applied Surface Science**, v. 351, p. 270-279, 2015.

LIANG, Yongqi *et al.* Highly improved quantum efficiencies for thin film BiVO<sub>4</sub> photoanodes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 35, p. 17594-17598, 2011.



LIU, R. *et al.* Enhanced photoelectrochemical water-splitting performance of semiconductors by surface passivation layers. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 8, p. 2504-2517, 2014.

LIU, Z. *et al.* One-pot synthesis of  $\text{Bi}_{24}\text{O}_{31}\text{Br}_{10}/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  heterostructures and their photocatalytic properties. **RSC Advances**, v. 4, n. 82, p. 43399-43405, 2014.

LU, Yuting *et al.* On structure and methylene blue degradation activity of an *Aurivillius*-type photocatalyst of  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 347, p. 719-726, 2015.

LUO, W. *et al.* Solar hydrogen generation from seawater with a modified  $\text{BiVO}_4$  photoanode. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 10, p. 4046-4051, 2011.

LV, Chade *et al.* Construction of  $\alpha$ - $\beta$  Phase Junction on  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  via Electrospinning Retardation Effect and Its Promoted Photocatalytic Performance. **Inorganic chemistry**, v. 55, n. 10, p. 4782-4789, 2016.

LV, Chade *et al.* Oxygen induced  $\text{Bi}^{5+}$  self-doped  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  with p-n homojunction towards promoted photocatalytic performance. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 28, p. 23748-23755, 2017.

LV, Chade *et al.* Realizing nanosized interfacial contact via constructing  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  element-copied heterojunction nanofibres for superior photocatalytic properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 54-60, 2015.

MA, M. *et al.* Double-Deck Inverse Opal Photoanodes: Efficient Light Absorption and Charge Separation in Heterojunction. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 19, p. 5592-5597, 2014.

MINGGU, L. J.; DAUD, W. R. W.; KASSIM, M. B. An overview of photocells and photoreactors for photoelectrochemical water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 11, p. 5233-5244, 2010.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA – MME. **Resenha Energética Brasileira: exercício de 2015**. Núcleo de Estudos Estratégicos de Energia. Brasília. 2016.

MONIZ, S. J. A.; ZHU, J.; TANG, J. 1D Co-Pi Modified BiVO<sub>4</sub>/ZnO Junction Cascade for Efficient Photoelectrochemical Water Cleavage. **Advanced Energy Materials**, v. 4: 1301590, n. 10, 2014.

MOTA, C. J. A. *et al.* Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

PARK, Hyun S. *et al.* Factors in the metal doping of BiVO<sub>4</sub> for improved photoelectrocatalytic activity as studied by scanning electrochemical microscopy and first-principles density-functional calculation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 36, p. 17870-17879, 2011.

PARK, Y.; MCDONALD, K. J.; CHOI, K.-S. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 6, p. 2321-2337, 2013.

PIHOSH, Yuriy *et al.* Photocatalytic generation of hydrogen by core-shell WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> nanorods with ultimate water splitting efficiency. **Scientific reports**, v. 5, art. n. 11141, 2015.

PILLI, S. K. *et al.* Efficient photoelectrochemical water oxidation over cobalt-phosphate (Co-Pi) catalyst modified BiVO<sub>4</sub>/1D-WO<sub>3</sub> heterojunction electrodes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 35, p. 14723-14728, 2013.

PINZAN, Daniela Cristina. **Avaliação dos processos de tratamento do glicerol proveniente da produção do biodiesel**. 2015. 55 f. 2015. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado – Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá-SP, 2015.

PRASAD, K. V. R.; VARMA, K. B. R. Pyroelectric properties of Bi<sub>2</sub>VO<sub>5.5</sub> ceramic. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 24, n. 10, p. 1858, 1991.

QIU, Yongcai *et al.* Efficient solar-driven water splitting by nanocone BiVO<sub>4</sub>-perovskite tandem cells. **Science advances**, v. 2, n. 6, art. e1501764, 2016.

RAMOS, H. A.; CECHINEL, C. A. Vinhoto: nova perspectiva, *Diálogos & Ciência - Revista da Rede de Ensino FTC*, Ano III, n. 11, dez. 2009.

SATO, J.; KOBAYASHI, H.; INOUE, Y. Photocatalytic activity for water decomposition of indates with octahedrally coordinated d10 configuration. II. Roles of geometric and electronic structures. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 107, n. 31, p. 7970-7975, 2003.

SHAN, L.-W. *et al.* Solar light driven pure water splitting of B-doped BiVO<sub>4</sub> synthesized via a sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 636, p. 131-137, 2015.

SHI, Xinjian *et al.* Efficient photoelectrochemical hydrogen production from bismuth vanadate-decorated tungsten trioxide helix nanostructures. *Nature communications*, v. 5, art. n. 4775, 2014.

SHI, Xinjian *et al.* Unassisted photoelectrochemical water splitting exceeding 7% solar-to-hydrogen conversion efficiency using photon recycling. *Nature communications*, v. 7, art. n. 11943, 2016.

SILVA, M. R. **Investigação das propriedades elétricas, ópticas e eletroquímicas de filmes finos semicondutores de BiVO<sub>4</sub> e NiO para aplicação em fotoeletrocatalise**. 157 f. 2012. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Universidade Estadual Paulista / Faculdade de Ciências, Bauru-SP, 2012.

SINGH, A. P. *et al.* Improvement in the structural, optical, electronic and photoelectrochemical properties of hydrogen treated bismuth vanadate thin films. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 40, n. 12, p. 4311-4319, 2015.

TOLOD, K. R.; HERNÁNDEZ, S.; RUSSO, N. Recent Advances in the BiVO<sub>4</sub> Photocatalyst for Sun-Driven Water Oxidation: Top-Performing Photoanodes and Scale-Up Challenges. *Catalysts*, v. 7, n. 1, p. 13, 2017.

VANNIER, R. N. *et al.* Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> polymorph crystal structures related to their electrical properties. *Solid State Ionics*, v. 157, n. 1, p. 147-153, 2003.

WALSH, A. *et al.* Band Edge Electronic Structure of BiVO<sub>4</sub>: Elucidating the Role of the Bi *s* and V *d* Orbitals. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 3, p. 547-551, 2009.

WANG, G. *et al.* Computational and Photoelectrochemical Study of Hydrogenated Bismuth Vanadate. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 21, p. 10957-10964, 2013.

WANG, Wenjun *et al.* Efficient Separation of Photogenerated Electron-Hole Pairs by the Combination of a Heterolayered Structure and Internal Polar Field in Pyroelectric BiOI/O<sub>3</sub> Nanoplates. **Chemistry-A European Journal**, v. 19, n. 44, p. 14777-14780, 2013.

ZHANG, Rui *et al.* Layered photocatalyst Bi<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[BO<sub>2</sub>(OH)] nanosheets with internal polar field enhanced photocatalytic activity. **CrystEngComm**, v. 16, n. 23, p. 4931-4934, 2014.

ZHANG, Y.; UEDA, Y. Interlayer Switching of Reduction in Layered Oxide, Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11-δ</sub> (0 ≤ δ ≤ 1). **Inorganic chemistry**, v. 52, n. 9, p. 5206-5213, 2013.

ZHAO, Z. *et al.* Density functional theory study of doping effects in monoclinic clinobisvanite BiVO<sub>4</sub>. **Physics Letters A**, v. 374, n. 48, p. 4919-4927, 2010.

ZHAO, Z. *et al.* Density functional theory study of doping effects in monoclinic clinobisvanite BiVO<sub>4</sub>. **Physics Letters A**, v. 374, n. 48, p. 4919-4927, 2010.

ZHAO, Z.; LI, Z.; ZOU, Z. Electronic structure and optical properties of monoclinic clinobisvanite BiVO<sub>4</sub>. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 10, p. 4746-4753, 2011.

ZHONG, D. K.; CHOI, S.; GAMELIN, D. R. Near-Complete Suppression of Surface Recombination in Solar Photoelectrolysis by “Co-Pi” Catalyst-Modified W:BiVO<sub>4</sub>. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 45, p. 18370-18377, 2011.

ZHOU, M. *et al.* Photoelectrodes Based upon Mo:BiVO<sub>4</sub> Inverse Opals for Photoelectrochemical Water Splitting. **ACS Nano**, v. 8, n. 7, p. 7088-7098, 2014.

ZONG, Lingbo *et al.* Heterostructured bismuth vanadate multi-shell hollow spheres with high visible-light-driven photocatalytic activity. **Materials Research Bulletin**, v. 86, p. 44-50, 2017.

## 2 OXIDAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DA ÁGUA SOBRE FOTOELETRODOS $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ FABRICADOS PELO MÉTODO DE *SPRAY PYROLYSIS*

**RESUMO** – Dois diferentes fotoanodos foram fabricados por deposição *spray pyrolysis* de um compósito de  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  depositado diretamente sobre um substrato condutor FTO ou sobre uma camada de  $\text{SnO}_2$  previamente depositada sobre um substrato FTO (amostra  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ ). A deposição direta sobre FTO produziu  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  de tipo fibroso, enquanto que a deposição sobre  $\text{SnO}_2$  originou um  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  com morfologia semelhante a uma esponja. A fotoatividade desses fotoeletrodos foi investigada para a oxidação fotoeletroquímica da água sob irradiação de luz visível. O  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  de tipo fibroso exibiu uma fotoatividade mais elevada do que o filme  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  tipo esponja. Os estudos de decaimento transiente da fotocorrente revelaram que o tempo de recombinação  $e^-/h^+$  é maior em  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  de tipo fibroso do que no filme  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  semelhante a esponja, sugerindo que os elétrons podem se acumular na camada de  $\text{SnO}_2$ , ocorrendo maior recombinação  $e^-/h^+$  e uma menor fotoatividade. Dados de impedância eletroquímica mostraram que a transferência de buracos fotogerados do semicondutor para a água ocorre mais facilmente em  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  de tipo fibroso do que em filmes  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  tipo esponja. Termodinamicamente, o eletrodo  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  mostrou-se mais ativo em relação ao  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , os quais, respectivamente, produziram fotovoltagens de 0,76 e 0,1 V vs. ERH, demonstrando que neste filme, na interface entre  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ocorre a formação de uma camada de inversão formada por buracos fotogerados. PALAVRAS CHAVE: Oxidação da água. Heterojunção. Semicondutor. Fotoanodos.

**ABSTRACT** – Two different heterojunction photoanodes were made by one-pot spray pyrolysis deposition of  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  directly onto a conductive FTO substrate or on a previously deposited  $\text{SnO}_2$  layer onto an FTO substrate (sample  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ ). The direct deposition onto FTO produced fibrous-like  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , whereas the deposition onto  $\text{SnO}_2$  gave sponge-like  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  morphologies. The photoactivity of these photoelectrodes was investigated for photoelectrochemical water oxidation under visible light irradiation. The fibrous-like  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  exhibited higher photoactivity than that of the sponge-like  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  film. The transient photocurrent decay studies revealed that the time of  $e^-/h^+$  recombination is higher in fibrous-like  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  than sponge-like  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  film, which suggests that the electrons might accumulate in the  $\text{SnO}_2$  layer, thus causing a higher  $e^-/h^+$  recombination and a lower photoactivity. Electrochemical impedance data showed that the hole transfer from the semiconductor to the water takes place more readily in fibrous-like  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  than sponge-like  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  films. Thermodynamically, the  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  electrode showed to be more than the  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , which produced photovoltages of 0.76 and 0.1 V vs. RHE, respectively, demonstrating that in this film, at the interface between  $\text{BiVO}_4$  and  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  occurs the formation of an inversion layer formed by photogenerated holes.

**KEYWORDS:** Water oxidation. Heterojunction. Semiconductor. Photoanodes.

## 2.1 Introdução

O armazenamento de energia solar em ligações químicas oferece uma forma sustentável de resolver o desafio energético com um impacto mínimo sobre o meio ambiente. Conversão de energia solar pode ser realizada em células fotoeletroquímicas (PEC), que são dispositivos capazes de coletar a luz solar para conduzir a clivagem da água em combustível  $H_2$  limpo e  $O_2$  (GRÄTZEL, 2001). No entanto, a eficiência das células PEC é geralmente limitada pela cinética lenta de oxidação da água nos fotoanodos, que ocorre a taxas significativas apenas em sobrepotenciais elevados. Assim, o desafio para obter PECs de alta eficiência consiste em desenvolver ou otimizar fotoanodos, selecionando semicondutores e estruturas para oxidar a água de forma eficiente em  $O_2$  mesmo em baixos potenciais.

Diferentes fotoanodos, tais como  $TiO_2$  (ALLAM e El-Sayed, 2010; SALVADOR, 2011),  $\alpha-Fe_2O_3$  (KLAHR *et al.*, 2012; SHEN, 2014),  $WO_3$  (BIGNOZZI *et al.*, 2013) e  $BiVO_4$  (PARK *et al.*, 2013) foram descritos no estado da técnica de oxidação fotoeletroquímica de água. Foi predito que uma eficiência máxima para conversão de luz solar para hidrogênio (STH) a  $100\text{ mW cm}^{-2}$  sob irradiação AM 1,5 G para  $TiO_2$  (rutilo,  $E_g = 3,0\text{ eV}$ ),  $Fe_2O_3$  (hematita,  $E_g = 2,2\text{ eV}$ ),  $WO_3$  ( $E_g = 2,7\text{ eV}$ ), e  $BiVO_4$  monoclinico ( $E_g = 2,4\text{ eV}$ ) é de 2,25%, 12,9%, 4,8% (MURPHY *et al.*, 2006) e 9,2% (JEONG *et al.*, 2013), respectivamente. A eficiência máxima esperada para um eletrodo semicondutor ideal, com uma energia de *band gap* de 2,03 eV, é de 16,8% nas mesmas condições (MURPHY *et al.*, 2006). A eficiência STH de 10% tem sido descrita como a eficiência mínima de dispositivos fotoeletroquímicos para comercialização (PINAUD *et al.*, 2013).

$BiVO_4$  monoclinico tipo-*n* foi descrito como um dos fotoanodos mais promissores e fotoativo para a semi-reação de oxidação da água, o qual pode absorver aproximadamente 11% do espectro solar, e, assumindo uma eficiência Faradaica de 100% para  $BiVO_4$ , fotocorrentes teóricas de  $\sim 7,5\text{ mA cm}^{-2}$  a  $1,23\text{ V}_{ERH}$  (volts *vs.* um eletrodo reversível de hidrogênio) poderiam ser detectadas sob irradiação AM 1,5 G (CHEN *et al.*, 2010; COOPER *et al.*, 2015).

No entanto, a eficiência STH na prática para  $BiVO_4$  ainda é baixa ( $< 1\%$ ), uma vez que sofre de recombinação excessiva dos pares elétron-buracos, fracas propriedades de transporte de carga e baixa cinética de oxidação da água. Portanto, o desenvolvimento de fotoanodos para a oxidação da água ainda é um desafio para os pesquisadores na área de desenvolvimento de materiais.

Recentemente, foi relatado que  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ortorrômbico do tipo perovskita em camadas, pertencente à família *Aurivillius* apresentava uma densidade de fotocorrente anódica de  $4,77 \mu\text{A cm}^{-2}$  a 1 V *vs.* Ag/AgCl devido à oxidação da água na presença de metanol, sob irradiação UV-Vis (Trzcinski *et al.*, 2015).  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  é um semicondutor do tipo-*n* com uma energia *band gap* de 2,25 eV e o nível de energia das bandas de valência (EBV) e de condução (ECB) de 2,78 e 0,53 eV *versus* ERH, respectivamente (Liu *et al.*, 2014). Esta característica faz com que esta perovskita seja adequada para ser acoplada com  $\text{BiVO}_4$ , uma vez que o seu nível de banda de condução (0,02–0,2 V *vs.* ERH) é mais negativo do que o ECB de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (Ding *et al.*, 2013). Assim, os elétrons excitados podem ser injetados a partir da ECB de  $\text{BiVO}_4$  para a ECB de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  sob irradiação de luz visível, melhorando a separação de cargas nos semicondutores.

Com isto em mente, fabricamos um fotoanodo fibroso e outro esponjoso, combinando  $\text{BiVO}_4$  monoclinico e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ortorrômbico através de uma síntese por deposição *spray pyrolysis* sobre o substrato de vidro coberto pelo condutor FTO (dióxido de estanho dopado com flúor) para a reação de oxidação fotoeletroquímica da água sob luz visível (> 450 nm), sem a utilização de catalisadores para a evolução de oxigênio.

## 2.2 Materiais e métodos

### 2.2.1 Preparação da solução para a síntese dos fotoanodos

A heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  preparada através do método *Pechini* adaptado por DOS SANTOS *et al.*, (2016). Todos os produtos químicos foram utilizados como recebidos sem purificação adicional. Foram dissolvidos 10 milimoles de metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , 99%) em 50 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (24,5%) para se obter a solução "A". Em outro recipiente, dissolveu-se 10 milimoles de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em 50 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (99,7%), produzindo a solução "B". Ambas as soluções foram mantidas separadamente sob agitação magnética a 80 °C para obter soluções estáveis e homogêneas. Em seguida, as soluções A e B foram misturadas sob agitação a 80 °C durante 90 min. Subsequentemente, adicionou-se 10 milimoles de ácido cítrico à mistura e manteve-se a solução resultante em repouso durante cinco dias. A solução foi colocada novamente em agitação a 80 °C por 120 minutos, também adicionando mais 30 milimoles de ácido cítrico e completando o volume final da solução para 50 mL com água destilada. Ao final a solução se torna azul claro. Utilizou-se esta solução



completamente dissolvida como precursor para revestir os substratos de vidro cobertos com FTO.

### 2.2.2 Preparação dos fotoanodos

Utilizaram-se como substratos para a deposição dos filmes, vidro revestido de FTO condutor (10 mm x 30 mm x 2 mm). Antes da deposição dos semicondutores em FTO, a superfície do substrato foi limpa em banho de ultrassom utilizando acetona e etanol durante 15 min. Após o procedimento de limpeza, os substratos foram secos em mufla a 100 °C durante 1 h. A solução precursora resultante foi pulverizada utilizando um aerógrafo comercial (bocal de 0,3 mm) diretamente sobre o vidro FTO que estava sobre uma chapa de aquecimento a uma temperatura de 300 °C a uma distância de 20 cm. Foi realizado 1 ciclo de deposição por 5s. Os filmes foram subsequentemente calcinados em uma mufla sob rampa de aquecimento de 10 °C/min até 500 °C permanecendo nesta temperatura por 5 h. Esta amostra foi designada BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>.

Preparou-se um segundo fotoanodo como descrito acima, exceto pela deposição anterior de uma solução alcoólica de SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O sobre FTO. Resumidamente, dissolveu-se 0,4513 g de SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O em 50 mL de etanol (99,8%) e 2 gotas de CH<sub>3</sub>COOH (99,7%). A deposição por *spray pyrolysis* foi realizada a 300 °C a uma distância de 20 cm, com 2 ciclos de deposição durante 5s cada ciclo. Os filmes foram posteriormente calcinados em mufla sob rampa de aquecimento de 10 °C/min até 450 °C permanecendo nesta temperatura por 2 h, para produzir uma camada de SnO<sub>2</sub>. Finalmente, a solução precursora de BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> foi depositada sobre o FTO com SnO<sub>2</sub> utilizando o mesmo procedimento para a deposição de BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> sem a camada de SnO<sub>2</sub>, e o filme resultante foi calcinado a 500 °C durante 5 h seguindo o procedimento adotado para o eletrodo anterior. Esta amostra foi designada BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>/SnO<sub>2</sub>.

### 2.2.3 Caracterização dos fotoanodos

A morfologia dos filmes foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico de bancada (Hitachi TM – 300). Os espectros de energia dispersiva (EED) foram obtidos com um SwiftED3000 (Oxford Instruments) a uma tensão de aceleração de 15 kV. As fases cristalinas dos filmes foram determinadas utilizando um difratômetro de raios X (XRD 6000, Shimadzu). Os dados foram coletados de 10 a 80° 2θ a uma largura de passo de 0,2°, 10 s por passo, a 40 kV, 200 mA e radiação CuKα (= 1,540560Å). Silício foi utilizado como um padrão externo. O refinamento estrutural Rietveld

foi realizado com o software FullProf Suite 2015. Os espectros de reflectância difusa foram recolhidos com um espectrómetro UV–Vis (Shimadzu UV 2700). Utilizou-se teflon como material de referência (transmissão a 100%), e a equação de Kubelka–Munk foi utilizada para manipular todos os dados.

#### 2.2.4 Medidas fotoeletroquímicas

As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas com um potenciostato (AUTOLAB Potentiostato–Galvanostato PGSTAT 128N) utilizando uma célula padrão de três eletrodos com um eletrodo de referência Ag/AgCl (3,0 M KCl), um fio de platina como contra-eletrodo, um eletrodo de trabalho com área irradiada de  $1,0 \text{ cm}^2$  e velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Utilizou-se uma solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M como eletrólito. Uma fita de cobre na superfície do FTO foi usada como contato elétrico nas medidas de fotoatividade dos filmes. As curvas de corrente-potencial foram coletadas sob um LED de luz branca (intensidade luminosa de  $5 \text{ mW cm}^{-2}$ ,  $\lambda > 450 \text{ nm}$ ). Para a conversão do potencial obtido (vs. Ag/AgCl) para ERH, utilizou-se a Eq. 2.1:

$$E_{\text{ERH}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,059 \times \text{pH} + E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}} \quad \text{Eq. 2.1}$$

$$E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}} (3,0 \text{ MKCl}) = 0,197 \text{ V a } 25^{\circ} \text{C}$$

Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada utilizando um AUTOLAB Potentiostato–Galvanostato PGSTAT 128N equipado com o módulo FRA32 M. Os gráficos de Nyquist foram obtidos a partir de medidas a 1,23V (vs. ERH) com uma amplitude AC de 20 mV, frequência de 100 kHz–100 mHz sob um LED de luz branca (intensidade luminosa de  $5 \text{ mW cm}^{-2}$ ,  $\lambda > 450 \text{ nm}$ ). Os espectros medidos foram ajustados usando o software NOVA 1.11. A solução 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foi utilizada como eletrólito em todas as medidas eletroquímicas.

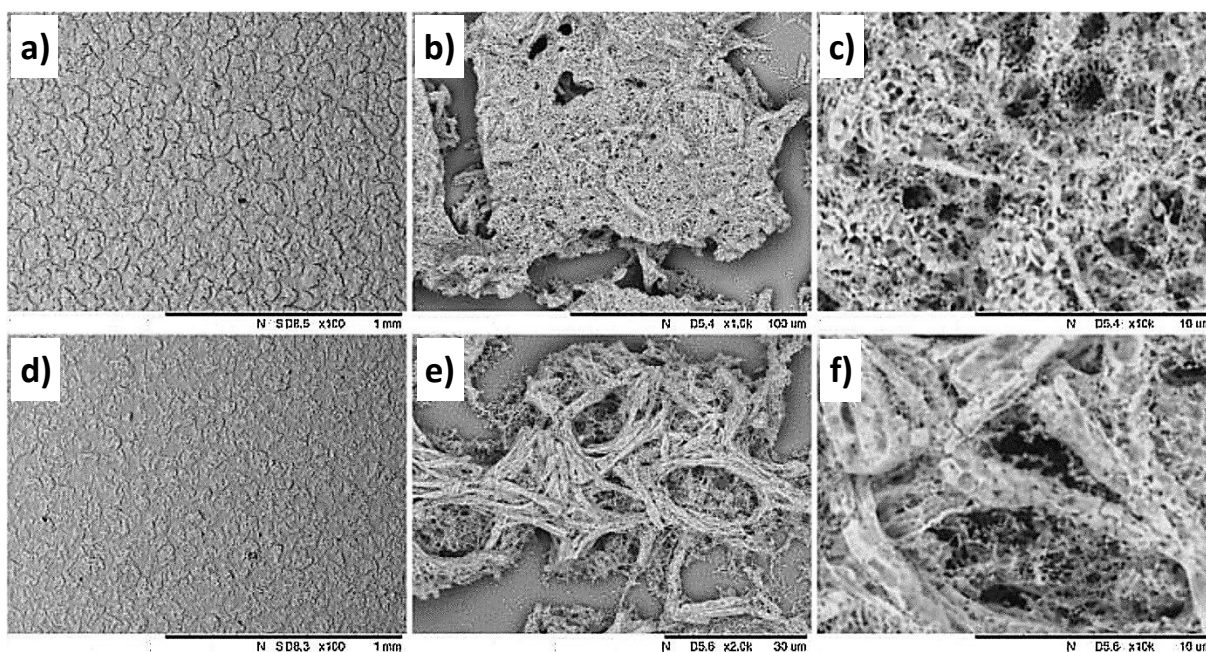
### 2.3 Resultados e discussão

#### 2.3.1 Caracterização dos fotoanodos

A dispersão das partículas  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  sobre a superfície do substrato FTO foi estudada por MEV. Em geral, as imagens MEV mostraram que os óxidos estão bem dispersos, cobrindo toda a superfície do FTO (Figura 2.1). Observou-se

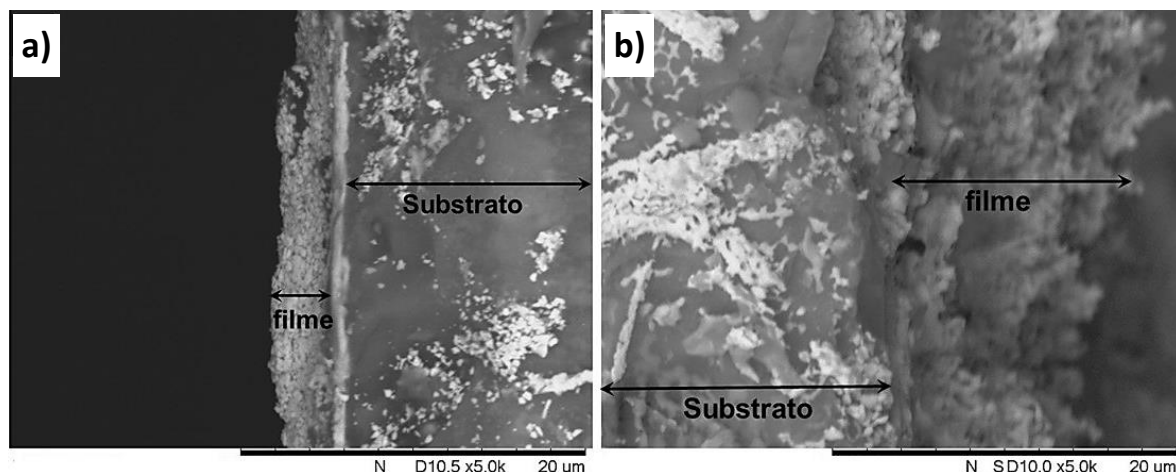
que na maior parte da superfície do filme  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  houve a formação de ilhas de textura macroporosa fibrosa (Figuras 2.1e–f). Por outro lado, o filme  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  apresentou uma estrutura de tipo esponja altamente porosa que é formada por partículas sub–micrométricas (Figuras 2.1b–c). Ambas as morfologias podem ter uma área relativamente alta, contribuindo assim para a atividade fotocatalítica substancial dos filmes. Devido à textura altamente porosa, os filmes obtidos aqui têm as vantagens tradicionais do fotocatalisador suportado combinado com uma maior eficiência na absorção de luz devido à maior incidência de luz através do fotocatalisador acoplado e à facilidade de difusão de água e gases pela estrutura porosa.

**Figura 2.1 – Imagens MEV para  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  (a–c), e  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (d–f).**

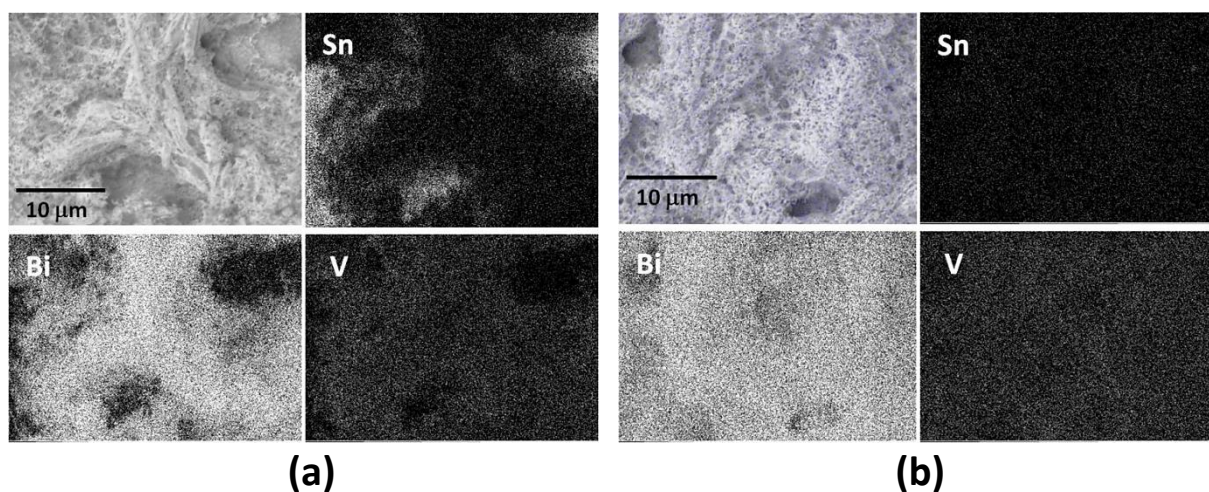


A caracterização da espessura dos filmes foi também feita utilizando a análise MEV (Figura 2.2). As imagens foram tiradas de diferentes regiões do filme, e a Figura 2.2 mostra uma vista lateral dos filmes. A caracterização por MEV revelou a espessura de  $\sim 3 \mu\text{m}$  para o  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Além disso, o filme  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  apresentou uma espessura de aproximadamente  $15 \mu\text{m}$ . O mapeamento EED dos filmes  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (Figuras 2.3a) e  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  (Figuras 2.3b) mostrou a presença de Bi e V ao longo da superfície do substrato FTO. É interessante observar que o mapeamento Bi e V sugere a presença desses metais em toda a superfície do substrato, como sugerido pelas imagens MEV (Figura 2.1). A presença de substrato de estanho pode ser claramente observada no mapeamento de Sn (Figuras 2.3a e 2.3b).

**Figura 2.2 – Caracterização da espessura para (a)  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , e (b)  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ .**



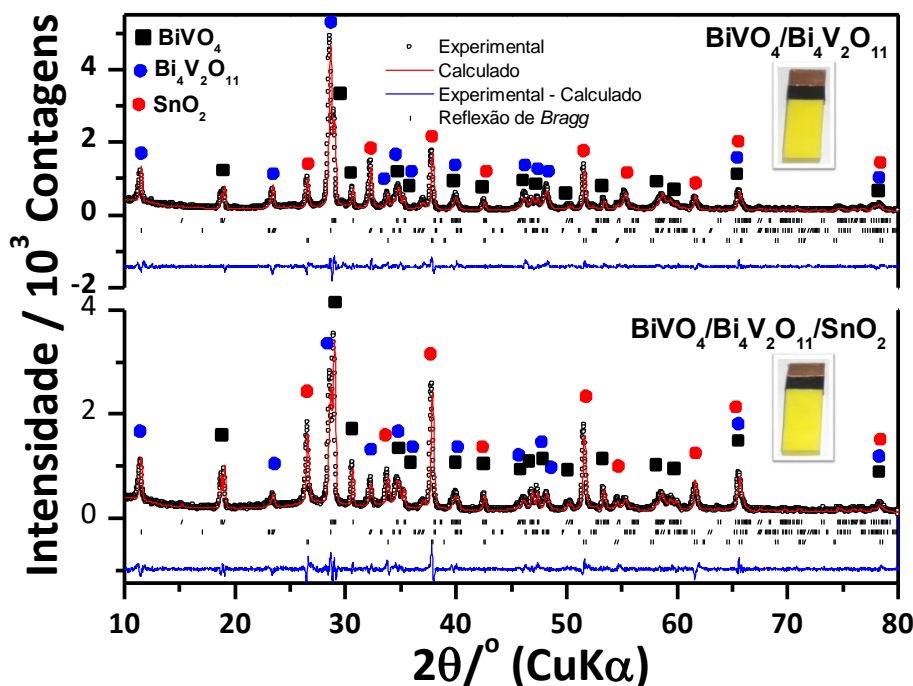
**Figura 2.3 – Mapeamento EED para (a)  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , e (b)  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ .**



As análises de DRX (Fig. 2.4) foram realizadas para identificar as fases cristalográficas presentes nos filmes. As análises qualitativas dos padrões DRX dos filmes indicaram que ambas as amostras são constituídas por  $\text{BiVO}_4$  (JCPDS–14688) e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (JCPDS–42–349). Além destas fases, ambas as amostras exibiram reflexões devido ao substrato FTO condutor. As intensidades destas reflexões foram mais elevadas no filme  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ , devido ao  $\text{SnO}_2$  previamente depositado (JCPDS–46–088) no substrato FTO. O refinamento de Rietveld dos dados DRX (Fig. 2.4) com uma função pseudo–Voigt forneceu os parâmetros estruturais para as fases presentes em todas as amostras. O refinamento de Rietveld produziu um fator de perfil residual, S, de 1,6, caracterizando a boa qualidade do ajuste.

Figura 2.4 – Refinamento Rietveld dos padrões DRX de  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e

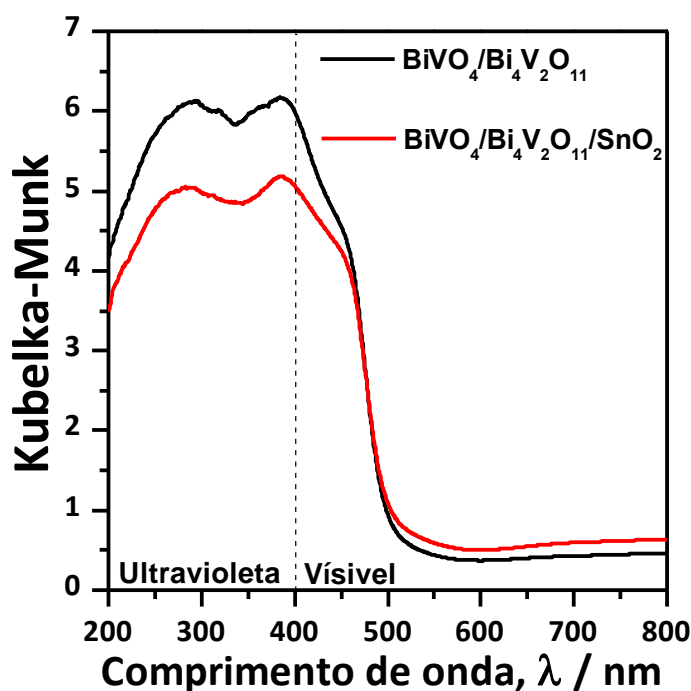
$\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ .



O padrão DRX do filme  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  foi indexado com uma estrutura monoclinica de  $\text{BiVO}_4$  (grupo espacial  $I112/b$ ) com os parâmetros ( $a = 5,1809(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,0918(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,6807(5) \text{ \AA}$  e  $\gamma = 90,293(5)^\circ$ ), e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  de estrutura ortorrômbica ( $Amam$ ) com os parâmetros ( $a = 5,5493(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,5526(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,4676(8) \text{ \AA}$ ). O refinamento de Rietveld do filme  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  exibiu uma célula unitária  $\text{BiVO}_4$  com parâmetros ( $a = 5,1817(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,0918(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,6812(4) \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 90,290(3)^\circ$ ),  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ( $a = 5,5484(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,5575(9) \text{ \AA}$ ,  $c = 15,4642(9) \text{ \AA}$ ) e  $\text{SnO}_2$  ( $a = 4,7608(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 3,1983(2) \text{ \AA}$ ).

O comportamento óptico dos filmes foi estudado por espectroscopia UV–Vis como mostrado na figura 2.5. A absorção de luz dos filmes começou em cerca de 510 nm, correspondendo com a energia *band gap* dos seus componentes. Este resultado demonstra que as heterojunções podem ser ativadas pela luz solar, o que é atraente para aplicação em processos de armazenamento de energia solar.

**Figura 2.5 – Espectros UV–Vis por reflectância difusa de  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ .**

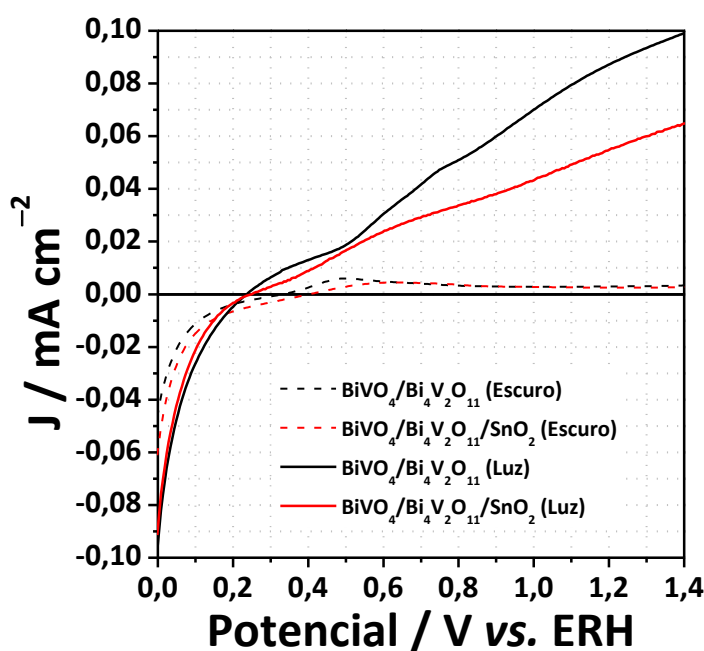


### 2.3.2 Medidas fotoeletroquímicas

A fotoatividade de cada filme foi determinada medindo a densidade de fotocorrentes gerada durante a oxidação da água à medida que irradiou-se com o LED de luz branca (intensidade de luz:  $5 \text{ mWcm}^{-2}$ ) sobre os fotoanodos imersos em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M (pH 6,6). Ambos os fotoanodos foram estáveis neste eletrólito. A Figura 2.6 apresenta as curvas de densidade de corrente para os filmes  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  no escuro e sob irradiação de luz.

A densidade de corrente no escuro foi abaixo de  $0,002 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $1,23 \text{ V vs. ERH}$  em todos os casos. Sob irradiação de luz, as fotocorrentes aumentaram com o aumento do potencial anódico aplicado, indicando um comportamento típico de semicondutor de tipo- $n$ , porque ambos  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  são semicondutores tipo- $n$  (PARK *et al.*, 2013; TRZCIŃSKI *et al.*, 2015). A densidade de fotocorrente de  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  fotoanodos foi de  $0,090$  e  $0,055 \text{ mA cm}^{-2}$  a  $1,23 \text{ V vs. ERH}$ , respectivamente, o que indica que o filme  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  foi aproximadamente 1,6 vezes mais fotoativo do que o esponjoso.

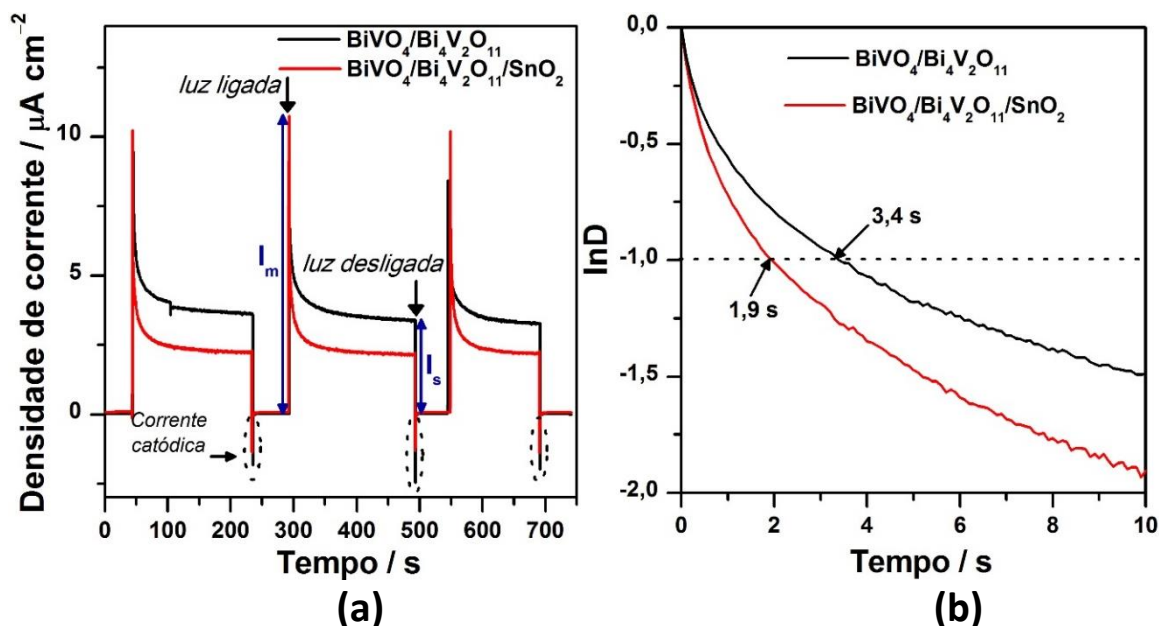
**Figura 2.6 – Voltametria cíclica com 3 eletrodos em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M no escuro e sob LED luz branca para BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> e BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>/SnO<sub>2</sub>.**



O decaimento do transiente de fotocorrente (Figura 2.7a) ocorrendo imediatamente após a iluminação foi avaliada para se obter uma compreensão qualitativa do comportamento da recombinação de cargas nos fotoanodos preparados. Quando a luz foi ligada, observou-se um pico de fotocorrente com um potencial aplicado de 1,23 V vs. ERH devido à rápida geração de pares de elétrons ( $e^-$ )/buracos ( $h^+$ ), que tendem a se recombinar rapidamente após a sua geração. Portanto, a diminuição da fotocorrente com o tempo pode ser atribuída a processos de recombinação  $e^-/h^+$ , o que provocaria uma diminuição da fotoatividade do filme para a reação de oxidação da água. A recombinação de cargas pode ser causada pelo acúmulo de elétrons no *bulk* ou pelo acúmulo de buracos na superfície dos fotoeletrodos (ZHANG *et al.*, 2014). A acumulação de buracos causaria um transiente catódico igualmente grande quando a luz é desligada, e os elétrons na banda de condução recombinariam com os buracos acumulados (KROL E GRÄTZEL, 2012).



**Figura 2.7 – (a) Decaimento transiente da fotocorrente que ocorre imediatamente após a iluminação a um potencial aplicado de 1,23 V vs. ERH, e (b) Tempo de decaimento transiente dos fotoanodos  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ .**



No entanto, transientes catódicos observados na figura 2.7b foram muito incipientes, sugerindo que a acumulação de buracos na superfície dos filmes não seja o principal processo de recombinação. Assim, os transientes na figura 2.7b foram atribuídos ao acúmulo de elétrons devido ao pobre transporte de elétrons nos fotoanodos. O tempo de decaimento transiente nos fotoanodos foi calculado a partir de um gráfico logarítmico do parâmetro D, dado pela Eq. 2.2 (BELL *et al.*, 2011):

$$D = (I_t - I_s) / (I_m - I_s) \quad \text{Eq. 2.2}$$

Onde  $I_m$  é o pico da fotocorrente,  $I_t$  é a fotocorrente no instante  $t$  e  $I_s$  é a fotocorrente no estado estacionário (isto é, à medida que a recombinação e a geração de cargas atingem o equilíbrio) (BELL *et al.*, 2011). O tempo de decaimento transiente é definido como o tempo em que  $\ln D = -1$  (HAGFELDT *et al.*, 1995). Com base nos perfis de fotocorrente medidos na Figura 2.7a, os tempos de decaimento transiente dos fotoanodos  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  foram calculados e plotados na Figura 2.7b. O tempo de decaimento transiente para o filme  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  fibroso foi de 3,4 s, o que é aproximadamente 1,8 vezes mais longo do que o tempo de decaimento transiente do filme  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  esponjoso (1,9 s). A taxa de decaimento da fotocorrente é determinada pelo grau em que a recombinação



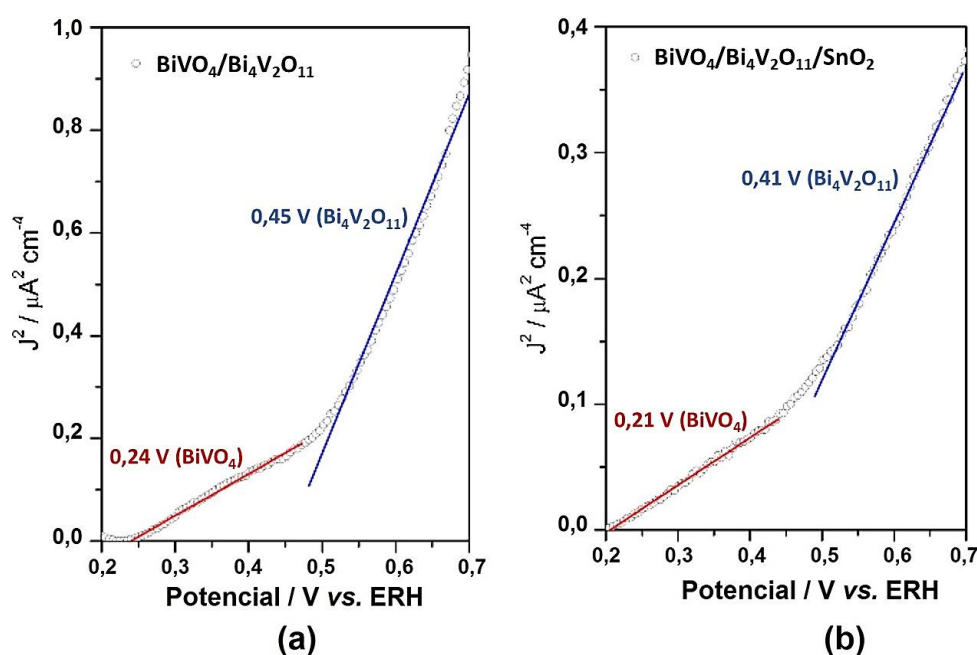
domina o processo de geração de cargas (BELL *et al.*, 2011). Assim, uma taxa de recombinação mais lenta conduziria a tempos de decaimento transiente mais longos. Assim, sugere-se que a taxa de recombinação é mais baixa no fotoanodo  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  do que no  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ .

### 2.3.3 Mecanismo de transferências de carga nos fotoanodos

Para entender a origem da fotocorrente mais alta exibida pelo  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , é útil determinar o diagrama de energia potencial dos fotoanodos. Para determinar as posições de bandas relativas de cada componente na heterojunção, medimos os potenciais *flat band* e os intervalos de *band gap* óptico de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .

O potencial *flat band* foi medido pelo potencial de início da fotocorrente dos fotoanodos em solução com o eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M com solução de metanol 0,05 M (figuras 2.8a e 2.8b). O metanol pode quebrar a barreira cinética para o transporte de cargas capturando eficientemente o buraco fotogerado, minimizando assim os erros na determinação do *flat band* (HONG *et al.*, 2011).

**Figura 2.8 – Determinação do potencial *flat band*:  $(J)^2$  versus o potencial aplicado para  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ .**



As Figuras 2.8a e 2.8b mostram  $(J)^2$  versus o potencial aplicado (KHAN e AKIKUSA, 1999) para os filmes  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ . Nas linhas retas (Figura 2.8a) foram observadas o intercepto a  $0,24 \pm 0,01$  e  $0,45 \pm 0,02$  V vs. ERH, que

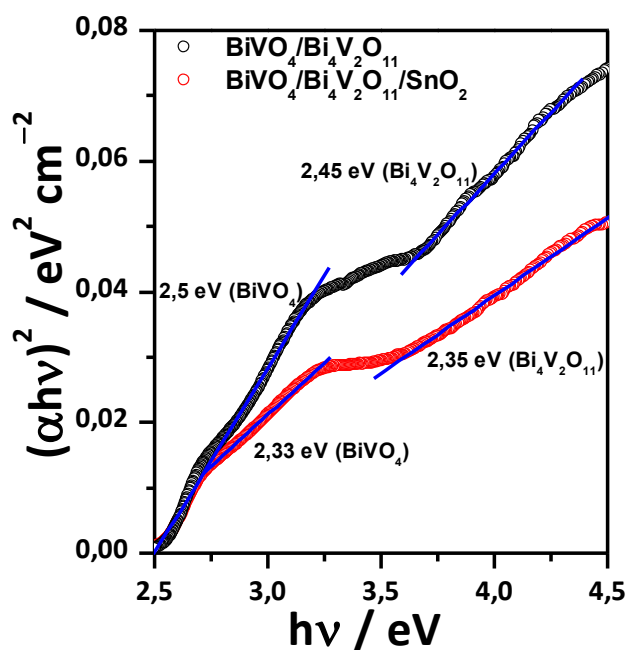
correspondem ao potencial *flat band* de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  respectivamente no filme  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Para o filme  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ , os potenciais de *flat band* calculados (Figura 2.8b) para  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  foram  $0,21 \pm 0,01$  e  $0,41 \pm 0,01$  V vs. ERH. Estes valores calculados estão de acordo com os relatados na literatura (DING *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2014). Assumindo que a diferença entre o potencial *flat band* e a borda inferior da banda de condução é desprezível para os semicondutores de tipo-*n* (PREMKUMAR, 2004), estes valores refletem o nível da banda de condução de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  a pH 6,6.

A fim de calcular a posição da banda de valência, as energias de *band gap* para  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  foram obtidas a partir da Eq. 2.3 (TAUC, 2012):

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad \text{Eq. 2.3}$$

Onde  $A$  = constante,  $h\nu$  = energia luminosa,  $E_g$  = energia de *band gap* óptico,  $\alpha$  = coeficiente de absorção medido,  $n = 2$  para *band gap* direto. Na Figura 2.9, a extrapolação do gráfico de Tauc mostra um *band gap* óptico de 2,50 e 2,33eV para  $\text{BiVO}_4$  nos filmes  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ , respectivamente, e para  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  o *band gap* calculado foi 2,45 e 2,35 eV, respectivamente em  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ .

**Figura 2.9 – Gráfico de Tauc para  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ .**

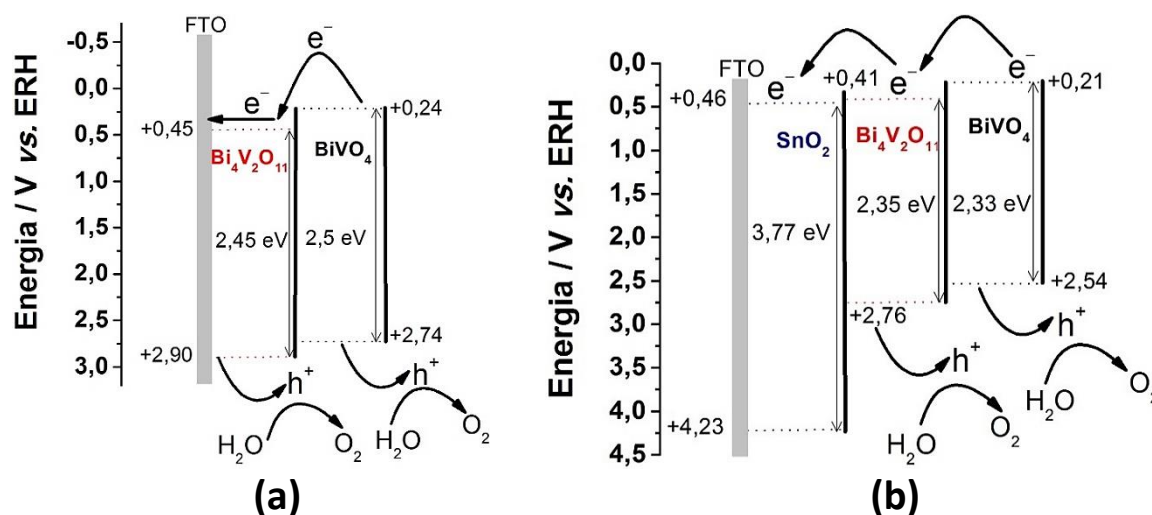


Com base nesses valores estimados de potenciais *flat band* e energias de *band gap* óptico, estimamos a energia da banda de valência e construímos o diagrama de energia potencial

para os fotoanodos (Figuras 2.10a e 2.10b). Para o filme  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , as energias de banda de valência calculadas para  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  foram  $2,50 \pm 0,03$  e  $2,45 \pm 0,05$  V vs. ERH, respectivamente, enquanto que para o filme  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  a energia da banda de valência foi  $2,33 \pm 0,05$  para  $\text{BiVO}_4$  e  $2,35 \pm 0,06$  V vs. ERH para  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .

A banda de condução de  $\text{BiVO}_4$  é mais negativa do que a banda correspondente de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Este estado termodinâmico favorece a injeção de elétrons foto gerados da banda de condução de  $\text{BiVO}_4$  para a de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Por conseguinte, quando o fotoanodo  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  é irradiado com luz branca, são gerados elétrons excitados na banda de condução de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Os elétrons foto gerados em  $\text{BiVO}_4$  movem-se para a banda de condução de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  devido à diferença de potencial, e então os elétrons excitados e migrados em  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  são coletados pelo condutor FTO. Caso contrário, os buracos migram para a interface semiconductor/eletrolito quer diretamente quer após transferência de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  para  $\text{BiVO}_4$  para oxidar água a  $\text{O}_2$ .

**Figura 2.10 – Diagrama de energia potencial para (a)  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e (b)  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ .**

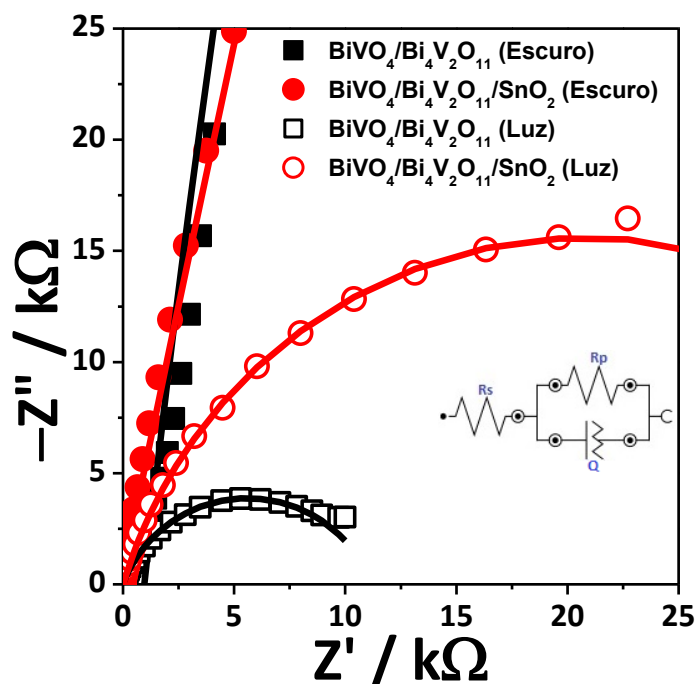


Após a prévia deposição de  $\text{SnO}_2$  em FTO, a fotoatividade do filme  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  diminuiu em comparação com  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , sugerindo que a transferência de elétrons a partir do  $\text{SnO}_2$  para o condutor FTO é mais lenta. Deve-se compreender que, a grande espessura da subcamada de  $\text{SnO}_2$  no filme  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ , bem como a morfologia esponjosa, podem contribuir negativamente para a fotocorrente. No entanto, mais adiante neste estudo, realizou-se medidas de potencial de circuito aberto (termodinâmica), a fim de obter as fotovoltagens geradas por cada material, e avaliá-los sob condições onde há a ausência de corrente elétrica entre os dispositivos eletroquímicos.

### 2.3.4 Cinética de transferência de cargas nos fotoanodos

Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas para avaliar a cinética de transferência de cargas nos filmes. Comparou-se o EIE dos filmes  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  de tipo fibroso e  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  esponjoso sob luz branca LED ( $> 450$  nm) e na ausência de luz (Figura 2.11) a um potencial de 1,23V (vs. ERH). Neste trabalho, os dados do EIE foram medidos usando uma configuração de célula de três eletrodos. Consequentemente, a característica do arco semicircular do diagrama de Nyquist (Figura 2.11) na faixa de frequência de 100 kHz–100 mHz é a característica definidora do processo cinético de transferência de cargas em que o diâmetro do semicírculo é igual à resistência de transferência de cargas ( $R_p$ ) no eletrodo de trabalho. O circuito Randle equivalente para os fotoanodos é mostrado dentro da Figura 2.11, e,  $R_s$  é a resistência da solução,  $Q$  é o elemento de fase constante para a interface eletrodo/eletrólito, e  $R_p$  é a resistência à transferência de cargas através da interface do eletrodo/eletrólito. No gráfico, os símbolos indicam os dados experimentais e as linhas representam resultados ajustados usando um circuito equivalente.

**Figura 2.11 – Espectros de impedância eletroquímica (EIE) para  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ .**



Conforme ilustrado na Figura 2.11, observou-se o aparecimento de características semicirculares da medição de EIE tanto na ausência de luz quanto na iluminação, sugerindo que a resistência à transferência de cargas controla a cinética na interface do eletrodo. Para

ambos os eletrodos ( $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ ), os raios do arco sob iluminação foram muito menores do que no escuro, o que se deve ao aumento da condutividade dos eletrodos quando irradiados.

O eletrodo  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  exibiu uma diminuição significativa no raio do arco em comparação à  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  sob irradiação, sugerindo que a superfície de  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  facilita a transferência de buracos induzidos por fótons para a solução eletrolítica. Os valores ajustados de  $R_p$  para os fotoanodos  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  foram 11218 e 41583  $\Omega$  sob irradiação, respectivamente, enquanto que no escuro os valores  $R_p$  foram significativamente superiores ( $1,56 \times 10^6 \Omega$  para  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e  $7,37 \times 10^6 \Omega$  para  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ ).

### 2.3.5 Determinação da eficiência da célula PEC

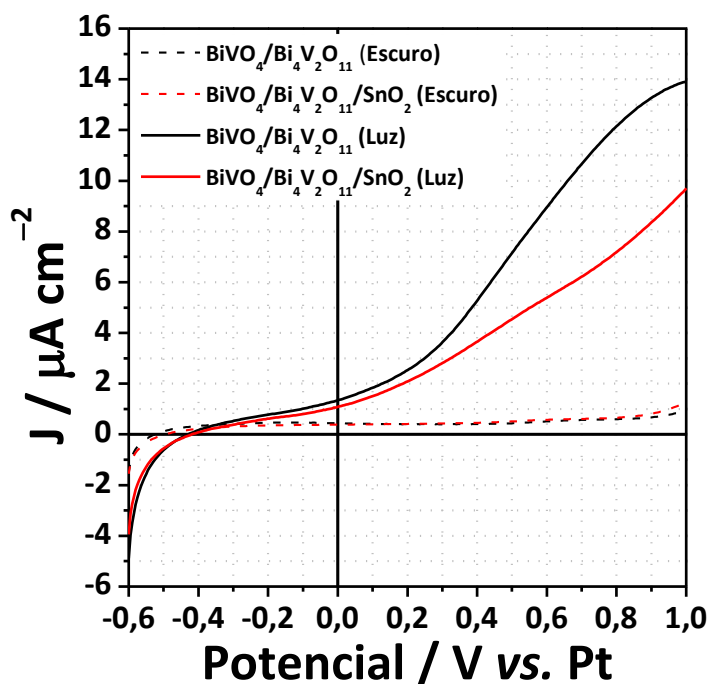
Para determinar a eficiência global STH (*solar-to-hydrogen*) das células fotoeletroquímicas descritas neste trabalho, foram realizadas medidas de voltametria cíclica em um sistema com 2 eletrodos, utilizando os fotoanodos preparados como eletrodo de trabalho e um fio de Pt como contra-eletrodo, imersos em uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M iluminado por um LED de luz branca ( $> 450 \text{ nm}$ , intensidade luminosa:  $5 \text{ mW cm}^{-2}$ ).

A Figura 2.12 apresenta as curvas de densidade de corrente dos filmes  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  no escuro e sob irradiação de luz. A densidade de corrente no escuro é desprezível a 1,23 V vs. ERH. Sob irradiação de luz, a densidade de fotocorrente de  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e de  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  foi de 10 e 7  $\mu\text{A cm}^{-2}$  a 1,23 V em relação a ERH, respectivamente, o que indica que o filme  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  é aproximadamente 43% mais fotoativo do que o eletrodo  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ . A eficiência global das células fotoeletroquímicas sob condições não polarizadas foi calculada de acordo com a Eq. 2.4:

$$\text{STH} = (J_{\text{SC}} \text{ mA cm}^{-2} \times 1,23\text{V} \times \eta_{\text{F}}) / (P_{\text{total}} \text{ mW cm}^{-2}) \quad \text{Eq. 2.4}$$

Onde  $J_{\text{SC}}$  é a densidade de fotocorrente de curto-circuito,  $\eta_{\text{F}}$  é a eficiência Faradaica, 1,23V é o potencial termodinâmico de clivagem da água a 25 °C, e  $P_{\text{total}}$  é a densidade de potência da fonte de radiação. Assumindo a eficiência Faradaica como 100%, encontramos eficiências globais de 0,0329 e 0,0265% para os filmes  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ , respectivamente.

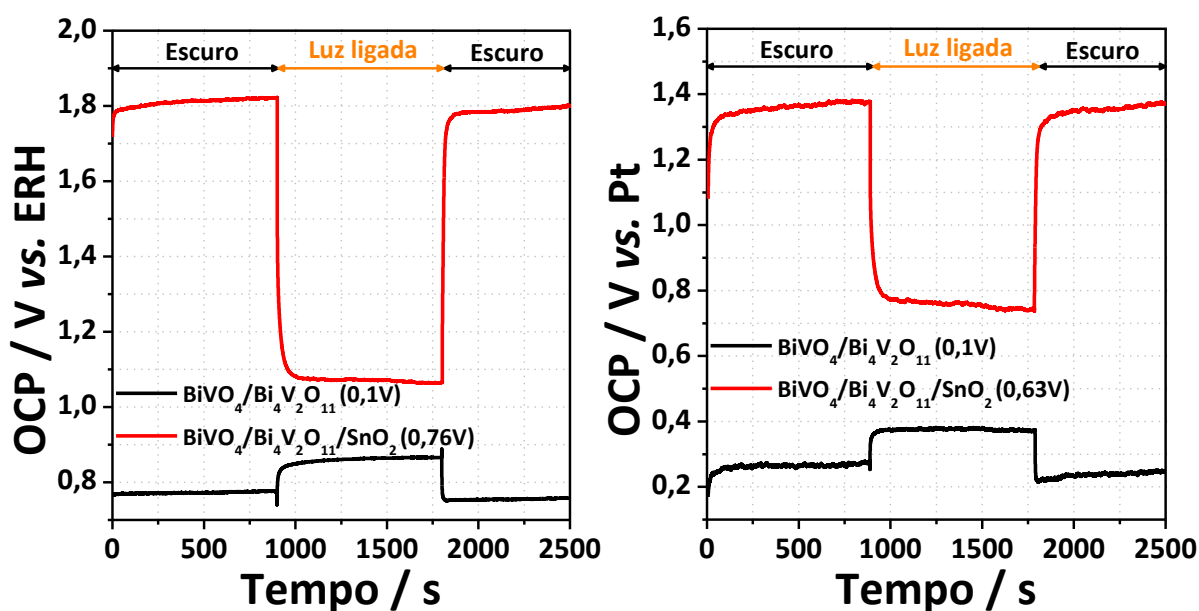
**Figura 2.12 – Voltametria cíclica com 2 eletrodos em Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M no escuro e sob LED luz branca para BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> e BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>/SnO<sub>2</sub>.**



### 2.3.6 Medidas de potencial de circuito aberto (OCP)

Para avaliar qual fator desempenha um papel mais importante na melhoria da fotocorrente, então medimos o potencial de circuito aberto (OCP) no escuro e sob luz visível (Figura 2.13). Essas medidas possibilitam eliminar a influência de fatores cinéticos sobre as fotocorrentes geradas (DU *et al.*, 2013).

**Figura 2.13 – Medidas de OCP para BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> e BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>/SnO<sub>2</sub>.**



A diferença entre o potencial medido na luz e no escuro fornece a fotovoltagem,  $V_{ph}$  dos fotoeletrodos. Observa-se que, o fotoanodo  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  teve comportamento de semicondutor tipo- $p$  e  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  do tipo- $n$ , e produziram fotovoltagens de 0,1 e 0,76 V vs. ERH, respectivamente.  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  também produziram fotovoltagens 0,1 e 0,63 V vs. Pt, respectivamente. Estes dados sugerem que no fotoanodo  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  ocorre a formação de uma camada de inversão de buracos fotogerados na interface entre  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , levando à mudança de comportamento do semicondutor, o que é essencial para a obtenção de altas fotovoltagens e conseqüente melhorias na separação das cargas (DOS SANTOS *et al.*, 2016).

## 2.4 Considerações finais

Dois fotoanodos diferentes constituídos por  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  fibroso e  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  esponjoso foram fabricados pelo método de deposição *spray pyrolysis*. A heterojunção formada entre  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  faz com que a transferência de elétrons da banda de condução de  $\text{BiVO}_4$  para a de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  seja favorável. No entanto, a prévia deposição de  $\text{SnO}_2$  sobre FTO, devido a maior espessura do filme e morfologia esponjosa conduziram a uma diminuição da atividade de fotocorrente (cinética) do filme  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$  (comportamento de semicondutor tipo- $n$ ), mas ocorreu um crescimento notável (7 vezes maior) da fotovoltagem gerada sob condições de potencial de circuito aberto (termodinâmica) em comparação com o filme fibroso  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (comportamento de semicondutor tipo- $p$ ).

Estudos de decaimento transiente da fotocorrente confirmaram que os elétrons podem se acumular no semicondutor, diminuindo assim sua fotoatividade. Também, estudos de impedância eletroquímica revelaram que a transferência de buracos fotogerados para a água ocorreu mais prontamente nos filmes  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  em relação aos filmes  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ . Desse modo, a eficiência global para a oxidação da água na presença do  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  foi superior à dos filmes  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ .

Diante desses resultados, na continuidade deste trabalho focou-se na melhoria cinética do filme  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}/\text{SnO}_2$ , introduzindo tungstênio como dopante em sua rede cristalina, a fim de inserir transportadores de carga. Além disso, destaca-se que, a preparação de fotoeletrodos por deposição *spray pyrolysis* tem um alto potencial para o desenvolvimento de novos materiais visando a separação fotoeletroquímica da água.

## 2.5 Referências

ALLAM, Nageh K.; EL-SAYED, Mostafa A. Photoelectrochemical water oxidation characteristics of anodically fabricated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays: structural and optical properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 27, p. 12024–12029, 2010.

BELL, Nicholas J. *et al.* Understanding the enhancement in photoelectrochemical properties of photocatalytically prepared TiO<sub>2</sub>–reduced graphene oxide composite. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 13, p. 6004–6009, 2011.

BIGNOZZI, Carlo Alberto *et al.* Nanostructured photoelectrodes based on WO<sub>3</sub>: applications to photooxidation of aqueous electrolytes. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 6, p. 2228–2246, 2013.

CHEN, Zhebo *et al.* Accelerating materials development for photoelectrochemical hydrogen production: Standards for methods, definitions, and reporting protocols. **Journal of Materials Research**, v. 25, n. 01, p. 3–16, 2010.

COOPER, Jason K. *et al.* Indirect bandgap and optical properties of monoclinic bismuth vanadate. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 6, p. 2969–2974, 2015.

DING, Chunmei *et al.* Visible light driven overall water splitting using cocatalyst/BiVO<sub>4</sub> photoanode with minimized bias. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 13, p. 4589–4595, 2013.

DOS SANTOS, Wayler S. *et al.* A hole inversion layer at the BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> interface produces a high tunable photovoltage for water splitting. **Scientific Reports**, v. 6, art. n. 31406, 2016.

DU, Chun *et al.* Hematite-based water splitting with low turn-on voltages. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 48, p. 12692–12695, 2013.

GRÄTZEL, Michael. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 338–344, 2001.



HAGFELDT, Anders *et al.* Photoelectrochemical studies of colloidal TiO<sub>2</sub> films: the effect of oxygen studied by photocurrent transients. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 381, n. 1–2, p. 39–46, 1995.

HONG, Suk Joon *et al.* Heterojunction BiVO<sub>4</sub>/WO<sub>3</sub> electrodes for enhanced photoactivity of water oxidation. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 5, p. 1781–1787, 2011.

JANG, Jum Suk; KIM, Hyun Gyu; LEE, Jae Sung. Heterojunction semiconductors: A strategy to develop efficient photocatalytic materials for visible light water splitting. **Catalysis today**, v. 185, n. 1, p. 270–277, 2012.

JEONG, Hye Won *et al.* Strategic modification of BiVO<sub>4</sub> for improving photoelectrochemical water oxidation performance. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 18, p. 9104–9112, 2013.

KHAN, Shahed UM; AKIKUSA, Jun. Photoelectrochemical splitting of water at nanocrystalline n-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin-film electrodes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 34, p. 7184–7189, 1999.

KLAHR, Benjamin *et al.* Electrochemical and photoelectrochemical investigation of water oxidation with hematite electrodes. **Energy & Environmental Science**, v. 5, n. 6, p. 7626–7636, 2012.

KRONAWITTER, Coleman X. *et al.* A perspective on solar-driven water splitting with all-oxide hetero-nanostructures. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 10, p. 3889–3899, 2011.

LIU, ZhangSheng *et al.* One-pot synthesis of Bi<sub>24</sub>O<sub>31</sub>Br<sub>10</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> heterostructures and their photocatalytic properties. **RSC Advances**, v. 4, n. 82, p. 43399–43405, 2014.

MURPHY, A. B. *et al.* Efficiency of solar water splitting using semiconductor electrodes. **International journal of hydrogen energy**, v. 31, n. 14, p. 1999–2017, 2006.

PARK, Yiseul; MCDONALD, Kenneth J.; CHOI, Kyoung-Shin. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 6, p. 2321–2337, 2013.

PINAUD, Blaise A. *et al.* Technical and economic feasibility of centralized facilities for solar hydrogen production via photocatalysis and photoelectrochemistry. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 7, p. 1983–2002, 2013.

PREMKUMAR, Jeromerajan. Development of super-hydrophilicity on nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> thin film surface by photoelectrochemical method under visible light. **Chemistry of materials**, v. 16, n. 21, p. 3980–3981, 2004.

SALVADOR, Pedro. Mechanisms of water photooxidation at n-TiO<sub>2</sub> rutile single crystal oriented electrodes under UV illumination in competition with photocorrosion. **Progress in Surface Science**, v. 86, n. 1, p. 41–58, 2011.

SHEN, Shaohua. Toward efficient solar water splitting over hematite photoelectrodes. **Journal of Materials Research**, v. 29, n. 01, p. 29–46, 2014.

TAUC, Jan (Ed.). **Amorphous and liquid semiconductors**. Springer Science & Business Media, 2012.

TRZCIŃSKI, K. *et al.* Photoelectrochemical properties of BIMEVOX (ME= Cu, Zn, Mn) electrodes in contact with aqueous electrolyte. **Solid State Ionics**, v. 271, p. 63–68, 2015.

VAN DE KROL, Roel; GRÄTZEL, Michael. **Photoelectrochemical hydrogen production**. New York: Springer, 2012.

ZHANG, Liwu; REISNER, Erwin; BAUMBERG, Jeremy J. Al-doped ZnO inverse opal networks as efficient electron collectors in BiVO<sub>4</sub> photoanodes for solar water oxidation. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 4, p. 1402–1408, 2014.

### 3 UMA CAMADA DE INVERSÃO DE BURACOS FOTOGERADOS NA INTERFACE $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ PRODUZ UMA ALTA FOTOVOLTAGEM PARA A CLIVAGEM DA ÁGUA

**RESUMO** – A conversão da energia solar em hidrogênio combustível usando células fotoeletroquímicas (PEC) é uma estratégia atraente para armazenar energia e minimizar o uso extensivo de combustíveis fósseis. O principal requisito para a clivagem eficiente da água é a produção de um grande *band bending* (fotovoltagem) no semicondutor para melhorar a separação dos portadores de carga fotogerada. Portanto, um método atraente consiste em criar campos elétricos internos dentro da PEC para tornar mais favorável a clivagem da água. O acoplamento de materiais ferroelétricos exibindo polarização espontânea com semicondutores fotoativos sob luz visível pode ser uma abordagem provável para obter fotovoltagens de saída mais elevadas. A polarização elétrica espontânea tende a promover a separação desejável dos pares elétron–buracos fotogerados e pode produzir fotovoltagem maior do que a obtida a partir de uma heterojunção *p–n* convencional. Aqui, demonstramos que uma camada de inversão de buracos induzida por uma perovskita ferroelétrica  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  na interface com  $\text{BiVO}_4$  de tipo-*n* cria uma junção *p–n* virtual com fotovoltagem elevada, a qual é adequada para a clivagem da água. A fotovoltagem de saída pode ser aumentada alterando a polarização e dopando o material ferroelétrico com tungstênio para produzir uma fotovoltagem relativamente grande de 1,39 V, diminuindo a recombinação na superfície e aumentando a fotocorrente em até 180%.

**PALAVRAS CHAVE:** Coleta de luz. Conversão de energia. Clivagem da água. Heterojunção *p–n*. Alta fotovoltagem.

**ABSTRACT** – The conversion of solar energy into hydrogen fuel by splitting water into photoelectrochemical cells (PEC) is an appealing strategy to store energy and minimize the extensive use of fossil fuels. The key requirement for efficient water splitting is producing a large band bending (photovoltage) at the semiconductor to improve the separation of the photogenerated charge carriers. For this purpose, an attractive method consists of creating internal electrical fields inside the PEC to render band bending favorable for water splitting. Coupling ferroelectric materials exhibiting spontaneous polarization with visible light photoactive semiconductors can be a promising approach to get a high photovoltage output. By this way, the spontaneous electric polarization may promote the desirable separation of photogenerated electron–hole pairs and can produce photovoltages greater than that obtained in a conventional *p–n* heterojunction. Herein, we demonstrate that a hole inversion layer induced by a ferroelectric  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  perovskite at the *n*-type  $\text{BiVO}_4$  interface creates a virtual *p–n* junction with high photovoltage for water splitting. The photovoltage output can be boosted by changing the polarization by doping the ferroelectric material with tungsten to produce the relatively large photovoltage of 1.39 V, decreasing the surface recombination and enhancing the photocurrent as much as 180%.

**KEYWORDS:** Light harvesting. Energy conversion. Water splitting. *p–n* heterojunction. High photovoltage.

### 3.1 Introdução

A estratégia baseada no armazenamento de energia solar sob a forma de combustíveis químicos é uma tecnologia atrativa na tentativa de prevenir ou minimizar os efeitos nocivos sobre o ambiente natural, o que tem sido acelerado pelo uso corrente de combustíveis derivados de fontes fósseis. Vários estudos relatados recentemente têm se concentrado no desenvolvimento de células fotoeletroquímicas para clivagem da água (PEC), que consiste em dispositivos fabricados com fotoeletrodos semicondutores que operam usando a radiação solar para produzir  $H_2$  e  $O_2$  a partir da água (PETER e UPUL WIJAYANTHA, 2014; AGER *et al.*, 2015). Uma energia de entrada de 1,23 V é termodinamicamente necessária para a clivagem da água e fotoeletrodos com energias de *band gap* abaixo de 2,5 eV são necessários para a utilização eficiente da radiação solar (LI e WU, 2015).

Para satisfazer as melhores condições de trabalho, os potenciais da borda das bandas nas superfícies semicondutoras devem se equiparar aos potenciais redox  $H_2$  e  $O_2$ , os eletrodos devem ser quimicamente estáveis em relação à fotocorrosão e a transferência de cargas da superfície do semicondutor para a solução deve ser eficiente o suficiente para minimizar as perdas de energia devido a cinética de sobrepotenciais (LI e WU, 2015; SMITH *et al.*, 2015). Até à data, nenhum material conhecido tem propriedades intrínsecas que satisfaçam todos estes requisitos. O acoplamento de materiais com propriedades sinérgicas poderia ser a maneira mais adequada para projetar e construir fotoeletrodos eficientes (MONIZ *et al.*, 2015). Por exemplo, foi demonstrado que acoplar co-catalisadores (DE RESPINIS *et al.*, 2015; PARK *et al.*, 2013), coletores de carga (NG *et al.*, 2010) e homo ou heterojunções podem melhorar o desempenho fotocatalítico dos nanomateriais (ABDI *et al.*, 2013; SU *et al.*, 2011; HUANG *et al.*, 2016; HUANG *et al.*, 2016).

Nos últimos anos, o semicondutor  $BiVO_4$  de tipo-*n* tem sido amplamente estudado como um fotoanodo em células PEC para a reação de clivagem da água, levando em consideração que é um composto formado por elementos químicos que são relativamente abundantes na Terra, tem uma baixa energia de *band gap* (2,5 eV), a sua banda de valência está devidamente posicionada em direção à oxidação da água e a sua banda de condução também está convenientemente colocada próxima do potencial para evolução de  $H_2$  (HUANG *et al.*, 2014). No entanto, o desafio primário para melhorar a fotoatividade do  $BiVO_4$  consiste em minimizar a recombinação rápida dos pares elétron-buracos devido ao transporte lento de elétrons em  $BiVO_4$ . Consequentemente, fotovoltagens extremamente baixas (tipicamente,  $V_{ph} < 0,6$  V) foram relatadas para  $BiVO_4$  (LI *et al.*, 2016; MA *et al.*, 2014).

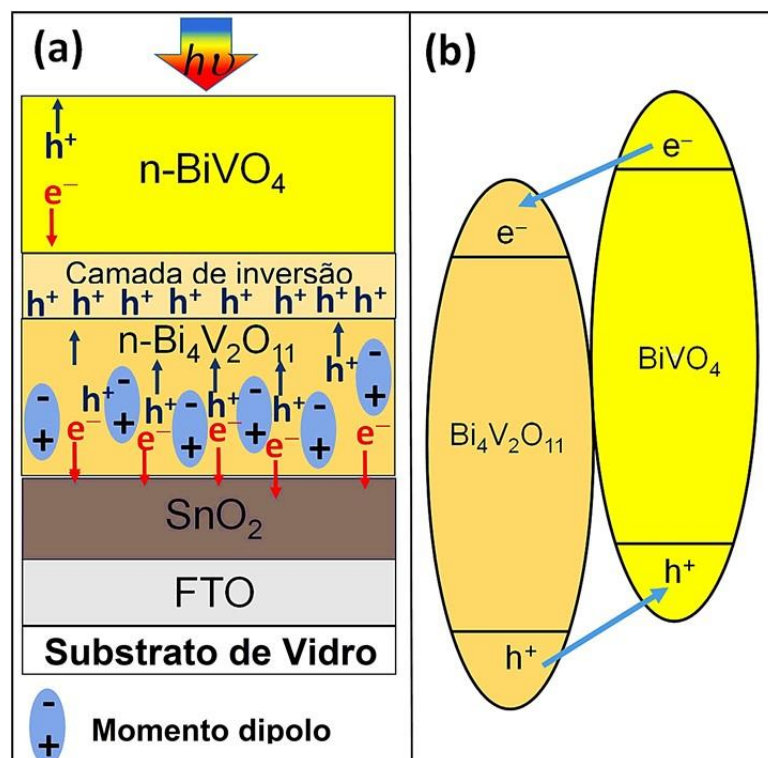
A estratégia mais comum para aumentar a fotoatividade de  $\text{BiVO}_4$  baseia-se na formação de heterojunções p-n. As várias heterojunções p-n tais como  $\text{BiOI}/\text{BiVO}_4$  (YE *et al.*, 2015a; HUANG *et al.*, 2015),  $\text{BiOCl}/\text{BiVO}_4$  (HE *et al.*, 2014),  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{BiVO}_4$  (YE *et al.*, 2015b; HAN *et al.*, 2013),  $\text{NiO}/\text{BiVO}_4$  (XIE *et al.*, 2014),  $\text{Si}/\text{BiVO}_4$  (YANG *et al.*, 2015),  $\text{CuO}/\text{BiVO}_4$  (WANG *et al.*, 2014),  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$  (WANG *et al.*, 2013),  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{BiVO}_4$  (LI *et al.*, 2015) e  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{BiVO}_4$  (LONG *et al.*, 2008) têm sido comprovados como um método eficiente para melhorar a separação dos pares de elétron-buracos devido ao potencial interno produzido pela heterojunção. No entanto, os referidos semicondutores do tipo-p são instáveis em água sob condições oxidantes ou incapazes de absorver uma gama mais ampla de luz visível do que  $\text{BiVO}_4$ , limitando assim a sua aplicação na separação fotoeletroquímica da água.

O processo de decomposição da água em células PEC é impulsionado pelo efeito de alinhamento dos níveis de Fermi do semicondutor com os potenciais redox da água. Assim, a altura do *band bending* e, conseqüentemente, o  $V_{\text{ph}}$  pode ser estimado pela diferença entre o potencial de *flat band* ( $V_{\text{fb}}$ ) do semicondutor e o potencial químico das semi-reações de redução ou oxidação da água (DAI *et al.*, 2014). Em relação ao  $\text{BiVO}_4$ , a fotovoltagem teórica máxima para a oxidação da água é de aproximadamente 1,23 V com base em seu potencial de *flat band* de cerca de 0  $V_{\text{ERH}}$  (PARK *et al.*, 2013; HUANG *et al.*, 2014). No entanto, esse valor  $V_{\text{ph}}$  teórico não foi atingido até agora. Entendemos que os estados eletrônicos de superfície resultam na diminuição da  $V_{\text{ph}}$  experimental do  $\text{BiVO}_4$  em relação ao valor teórico (TRZESNIEWSKI e SMITH, 2016). Para resolver isso, podemos introduzir campos elétricos internos através do método de polarização ferroelétrica, formando heterojunções de materiais semicondutores/ferroelétricos.

Para este propósito, neste estudo fizemos uma heterojunção acoplado  $\text{BiVO}_4$  com  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (Figura 3.1), que é um semicondutor lamelar do tipo-n que exibe fortes respostas polares devido a suas camadas de perovskita deficiente em oxigênio (isto é,  $(\text{VO}_{3.5}\square_{0.5})^{2-}$ ;  $\square$  = vacância aniônica) (PRASAD e VARMA, 1991; LU *et al.*, 2015). Quando  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ferroelétrico é acoplado a  $\text{BiVO}_4$ , a sua polarização elétrica espontânea gera um campo elétrico suficientemente elevado que produz uma camada de inversão na interface  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (Figura 3.1a), resultando assim em um aumento do *band bending*, aumentando a eficiência de separação das cargas fotogeradas. Nesta abordagem, o  $\text{BiVO}_4$  atua como um efetivo coletor de luz para gerar os pares elétron-buracos, enquanto que a perovskita ferroelétrica  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  desempenha o papel de absorver a luz e criar um campo elétrico interno para separar as cargas fotogeradas. Uma vantagem chave do acoplamento desta junção  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  é o alinhamento apropriado das bandas de energia (Figura 3.1b), o que facilita o fluxo de corrente

(LV *et al.*, 2015). Portanto, neste estudo, objetivou-se mostrar que a fotovoltagem pode ser prontamente melhorada pela dopagem da heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  com íons tungstênio.

**Figura 3.1** – (a) Campo elétrico interno gerado por  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ferroelétrico. Desenho esquemático da heterojunção  $n\text{-BiVO}_4/n\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ferroelétrico com uma camada de inversão induzida pela polarização, e (b) alinhamento das bandas de energia para a heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .



## 3.2 Materiais e métodos

### 3.2.1 Preparação da solução precursora

A heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  preparada através do método *Pechini* adaptado por DOS SANTOS *et al.*, (2016). Todos os produtos químicos foram utilizados como recebidos sem purificação adicional. Foram dissolvidos 10 milimoles de metavanadato de amônio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , 99%) em 50 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (24,5%) para se obter a solução "A". Em outro outro recipiente, dissolveu-se 10 milimoles de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em 50 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (99,7%), produzindo a solução "B". Ambas as soluções foram mantidas separadamente sob agitação magnética a 80 °C para obter soluções estáveis e homogêneas. Em seguida, as soluções A e B foram misturadas sob agitação a 80 °C durante 90 min. Subsequentemente, adicionou-se 10

milimoles de ácido cítrico à mistura e manteve-se a solução resultante em repouso durante cinco dias. A solução foi colocada novamente em agitação a 80 °C por 120 minutos, também adicionando mais 30 milimoles de ácido cítrico e completando o volume final da solução para 50 mL com água destilada, onde ao final a solução se torna azul claro. A amostra dopada com 2% em massa de tungstênio foi obtida por uma maneira semelhante à descrita acima, exceto pela adição de metatungstato de amônio à solução "A".

### 3.2.2 Preparação dos fotoeletrodos

Utilizou-se um substrato de vidro revestido com condutor transparente FTO (10 mm x 30 mm x 2 mm) para a deposição dos filmes. Antes da deposição dos filmes sobre FTO, a superfície do substrato foi limpa em um banho de ultrassom utilizando acetona e etanol durante 15 minutos. Após o procedimento de limpeza, os substratos foram secos em mufla a 100 °C durante 1 h. Em seguida, depositou-se uma camada de passivação de SnO<sub>2</sub> sobre FTO. Resumidamente, dissolveu-se 0,4513 g de SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O em 50 mL de etanol (99,8%) e 2 gotas de CH<sub>3</sub>COOH (99,7%). Esta solução foi depositada utilizando um aerógrafo comercial (bocal de 0,3 mm) diretamente sobre o FTO, o qual estava em uma chapa de aquecimento a 300 °C a uma distância de 20 cm, com 2 ciclos de deposição por *spray pyrolysis* durante 5 s cada ciclo. Os filmes foram subsequentemente calcinados em mufla, seguindo rampa de aquecimento de 10 °C/min até 450 °C permanecendo nesta temperatura por 2 h, para produzir uma camada de SnO<sub>2</sub>. Finalmente, as soluções precursoras foram depositadas sobre o FTO a uma temperatura de 300 °C a uma distância de 20 cm. Utilizou-se 1 ciclo de deposição com 5 segundos de deposição. Os filmes foram subsequentemente calcinados em mufla seguindo rampa de aquecimento de 10 °C/min até 500 °C permanecendo nesta temperatura durante 5 h para produzir os fotoeletrodos BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> (amostra W0) não dopado e BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> (amostra W2) dopado com aproximadamente 2 mol.% de W.

### 3.2.3 Caracterização

A morfologia de filmes foi investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um MEV de bancada (Hitachi TM – 300). O mapeamento de EED (espectroscopia de energia dispersiva) foi obtido com um equipamento SwiftED3000 (Oxford Instruments) a uma tensão de aceleração de 15 kV. As fases cristalinas dos filmes foram determinadas utilizando um difratômetro de raios X (XRD 6000, Shimadzu). Os dados foram coletados de 10 a 80° 2θ a uma amplitude de passos de 0,2°, 10 s por passo, a 40 kV, 200 mA e a radiação CuKα (λ = 1,540560Å). Silício foi utilizado como um padrão externo. O refinamento

estrutural de Rietveld foi realizado com o software FullProf\_Suite 2015. Os espectros de reflectância difusa foram recolhidos com um espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu UV 2700). Teflon foi usado como material de referência (100% de transmissão). As energias de *band gap* direto foram calculadas pela seguinte equação de Tauc (Eq. 3.1):

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{Eq. 3.1}$$

Onde A = constante,  $h\nu$  = energia luminosa,  $E_g$  = energia de *band gap* óptico,  $\alpha$  = coeficiente de absorção medido.

### 3.2.4 Medidas fotoeletroquímicas

As medidas fotoeletroquímicas foram realizadas com um potenciostato (AUTOLAB Potentiostato-Galvanostato PGSTAT 128N) utilizando uma célula padrão de três eletrodos com um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3,0M), um fio de platina como contra-eletrodo, um eletrodo de trabalho com área irradiada de  $1,1 \text{ cm}^2$ , e uma taxa de varrimento de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Utilizou-se uma solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M (pH = 6,6) como eletrólito. Uma fita de cobre colocada sobre o FTO serviu como contato elétrico durante as medidas fotoeletroquímicas. As curvas de corrente *versus* potencial foram registradas no escuro e sob iluminação com LED de luz branca (intensidade de luz de  $5 \text{ mW cm}^{-2}$ ,  $\lambda > 450 \text{ nm}$ ). Para converter o potencial obtido *vs.* Ag/AgCl para ERH, utilizou-se a Eq. 3.2:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,059\text{pH} + E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}} \quad \text{Eq. 3.2}$$

$$E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}} (\text{KCl } 3\text{M}) = 0,197 \text{ a } 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Através das medidas de cronoamperometria a  $1,23 \text{ V vs. ERH}$ , efetuou-se a normalização da dependência tempo-fotocorrente para os filmes W0 e W2. O parâmetro de normalização é definido como  $D = (I_{(t)} - I_{(st)}) / (I_{(in)} - I_{(st)})$ , onde  $I_{(t)}$  é a fotocorrente no tempo  $t$ ,  $I_{(in)}$  é a fotocorrente inicial em  $t = 0$ , e  $I_{(st)}$  é a fotocorrente no estado estacionário. O tempo constante transiente,  $\tau$ , é definido como o tempo em que  $\ln D = -1$  (TAFALLA, SALVADOR e BENITO, 1990).



### 3.2.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância electroquímica foi realizada utilizando um potenciostato–galvanostato AUTOLAB PGSTAT 128 N equipado com o módulo FRA32M. As curvas de Nyquist foram obtidas a 1,23 V vs. ERH com uma amplitude AC de 20 mV, uma frequência de 100 kHz a 100 mHz sob iluminação com um LED de luz branca (intensidade luminosa de  $5 \text{ mW cm}^{-2}$ ,  $\lambda > 450 \text{ nm}$ ). Os espectros foram ajustados utilizando o software NOVA 1.11. A solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M foi utilizada para todas as medidas eletroquímicas.

A aquisição de dados Mott–Schottky é um meio habitual para a caracterização eletroquímica de materiais semicondutores. Os espectros foram coletados por meio de um equipamento AUTOLAB (potenciostato–galvanostato PGSTAT 128 N) equipado com o módulo FRA32M e uma configuração de célula com três eletrodos: um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3M), um fio de platina como contra–eletrodo e um eletrodo de trabalho (W0 ou W2) com área irradiada de  $1,0 \text{ cm}^2$  por LED de luz branca (intensidade de luz de  $5 \text{ mW cm}^{-2}$ ,  $\lambda > 450 \text{ nm}$ ), aplicando potencial de  $-0,6 \text{ V}$  a  $+0,65 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl na faixa de frequência de 1 a 100 Hz. Os espectros medidos foram obtidos usando o software NOVA 1.11. A solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M foi utilizada em todas as medidas eletroquímicas.

### 3.2.6 Medidas de IPCE

Os espectros de eficiência na conversão do fóton incidente para corrente (IPCE) foram determinados a partir de medidas de fotocorrente e a Eq. 3.3 foi utilizada:

$$\text{IPCE} = (1240 \text{ eV nm}) I_{\text{ph}} / (\lambda P_{\text{irr}}) \quad \text{Eq. 3.3}$$

Onde  $I_{\text{ph}}$  é a densidade de fotocorrente em  $\text{mA cm}^{-2}$ ,  $\lambda$  é o comprimento de onda de irradiação da luz incidente em nm, e  $P_{\text{irr}}$  é o fluxo de fótons incidentes em  $\text{mW cm}^{-2}$ . Neste experimento, a excitação foi obtida por uma lâmpada de xenônio de 300 W (Newport/Oriel), onde a luz é passada por um monocromador (Newport/Oriel Cornerstone 260) para produzir luz monocromática com uma largura de banda de 10 nm. O fluxo de fótons foi obtido com um medidor de potência Newport 1919–R equipado com um sensor 818–UV/DB antes e depois das medições de fotocorrente para assegurar estabilidade e reprodutibilidade. Os espectros de IPCE foram adquiridos em intervalos de 10 nm entre 320 e 500 nm para os filmes  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  puro e dopado com W, sendo imersos em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M e utilizando um FTO platinado como contra-eletrodo. O fotoanodo e o contra-eletrodo foram montados em uma configuração semelhante a um sanduíche, utilizando um polímero inerte (50

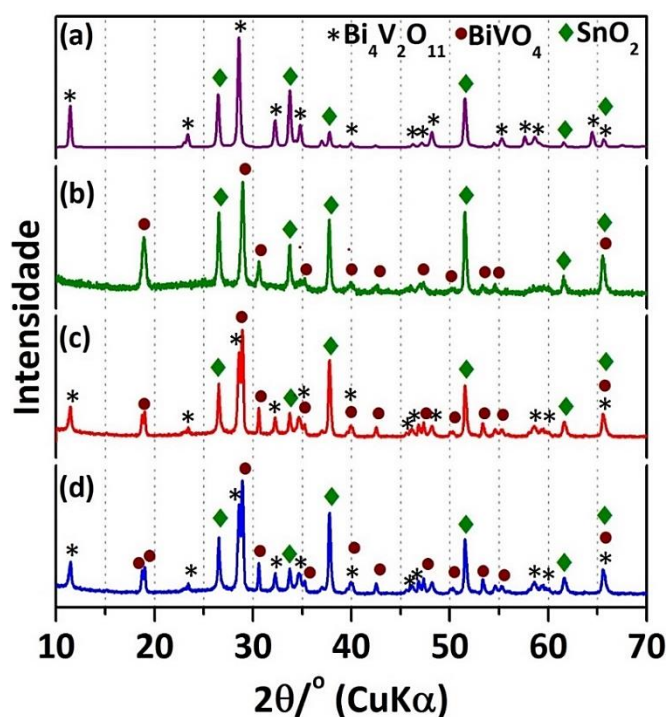
$\mu\text{m}$  de *Dupont Surllyn*) como espaçador. O espaço entre os eletrodos foi preenchido pelo eletrólito.

### 3.3 Resultados e discussão

#### 3.3.1 Caracterização dos fotoeletrodos

O padrão de DRX da amostra  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (Figura 3.2a) confirmou a presença de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ( $a = 5,5479(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,5522(1) \text{ \AA}$  e  $c = 15,4665(2) \text{ \AA}$ ) sem qualquer impureza, enquanto o  $\text{BiVO}_4$  foi indexado em uma rede monoclinica com parâmetros de rede  $a = 5,1808(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,0915(1) \text{ \AA}$  e  $c = 11,6801(1) \text{ \AA}$  (Figura 3.2b). Os picos de  $\text{SnO}_2$  observados nos padrões de DRX destas amostras são devidos ao óxido de estanho dopado com flúor (FTO). A heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  preparada através do método Pechini foi depositada em um vidro FTO coberto com  $\text{SnO}_2$  para atuar como camada de passivação utilizando o método de *spray pyrolysis* como anteriormente descrito em outra parte (DOS SANTOS *et al.*, 2016). O padrão de DRX da amostra rotulada W0 (amostra da heterojunção não dopada) (Figura 3.2c) revelou que o filme assim preparado é constituído pela fase scheelita monoclinica  $\text{BiVO}_4$  ( $a = 5,1811(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,0912(1) \text{ \AA}$  e  $c = 11,6807(1) \text{ \AA}$ ) e a  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ortorrômica ( $a = 5,5488(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,5520(1) \text{ \AA}$  e  $c = 15,4670(2) \text{ \AA}$ ).

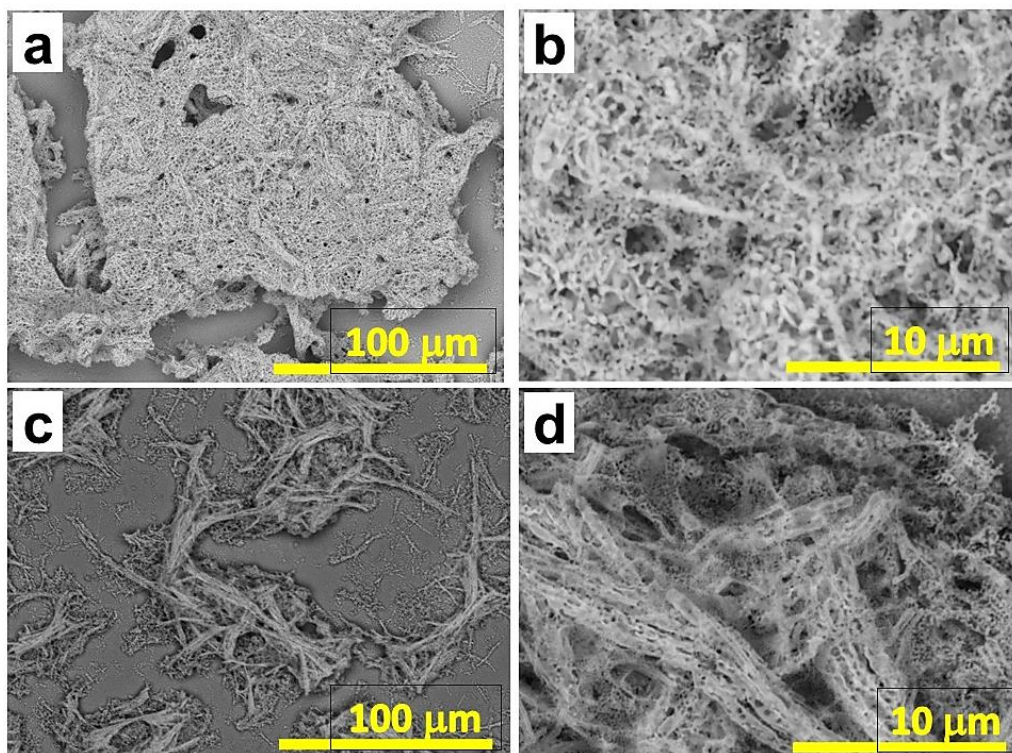
**Figura 3.2 – Padrões DRX das amostras (a)  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , (b)  $\text{BiVO}_4$ , (c) W0, e (d) W2.**



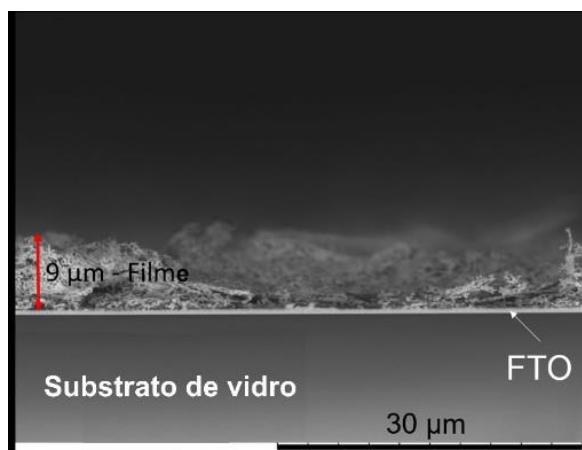
Para aumentar a fotovoltagem e melhorar a fotocorrente, utilizou-se o tungstênio como um elemento dopante no filme  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (amostra identificada como W2) (PATTENGAL *et al.*, 2016). A dopagem estrutural bem sucedida com W nos filmes foi confirmada pela análise de Rietveld dos dados DRX, que indicaram células unitárias expandidas para  $\text{BiVO}_4$  dopado com W ( $a = 5,1853(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,0931(2) \text{ \AA}$  e  $c = 11,6823(4) \text{ \AA}$ ) e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  dopado com W ( $a = 5,5495(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,5528(1) \text{ \AA}$  e  $c = 15,4673(9) \text{ \AA}$ ) (Figura 3.2d). A análise quantitativa de Rietveld mostrou que ambas as heterojunções são formadas por 52% em massa de  $\text{BiVO}_4$  e 48% em massa de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .

As imagens de MEV das heterojunções (Figura 3.3) revelaram a formação de ilhas  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  com uma morfologia do tipo esponja (Figura 3.3a–b) e com a adição de tungstênio houve a modificação na morfologia tornando-se do tipo fibrosa (Figura 3.3c–d) altamente porosa. A espessura de ambos os filmes de heterojunção foi determinada por MEV da seção transversal foi de aproximadamente  $9 \mu\text{m}$  (Figura 3.4).

**Figura 3.3 – Imagens de MEV obtidas para as amostras (a–b) W0 e (c–d) W2.**

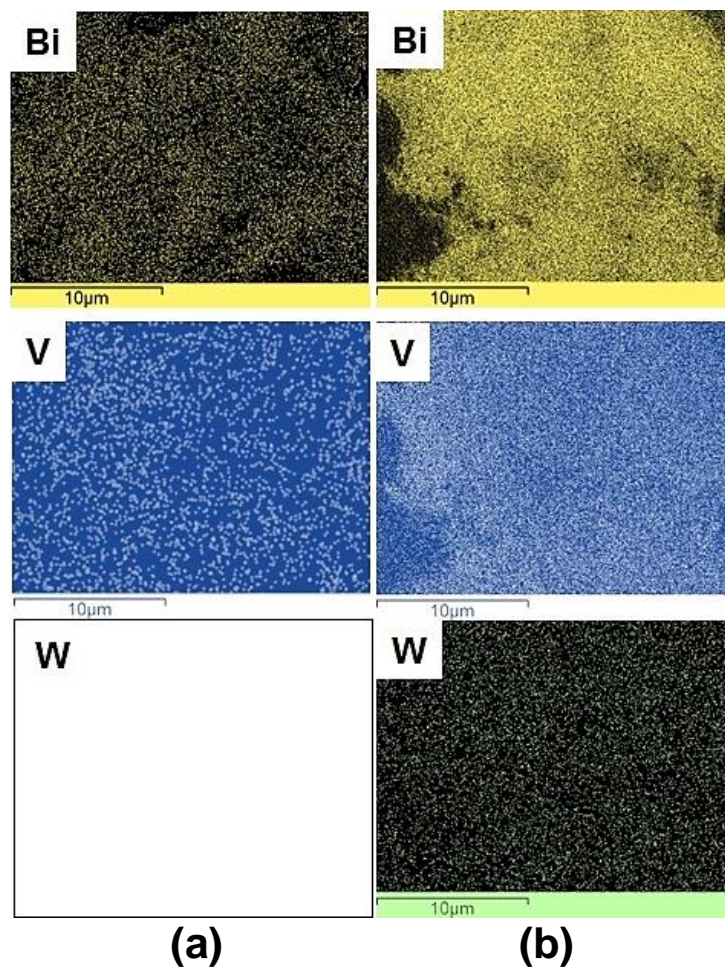


**Figura 3.4 – Imagem MEV da seção transversal obtida para a amostra W2.**



O mapeamento EED (Figura 3.5) mostrou que os elementos Bi e V estão uniformemente distribuídos ao longo dos filmes. Além de Bi e V, também foi detectada uma distribuição homogênea de W em toda a heterojunção W2. O teor de W no filme foi em média 1,2(3)% em massa, determinada por análise de FRX (Fluorescência de raios X).

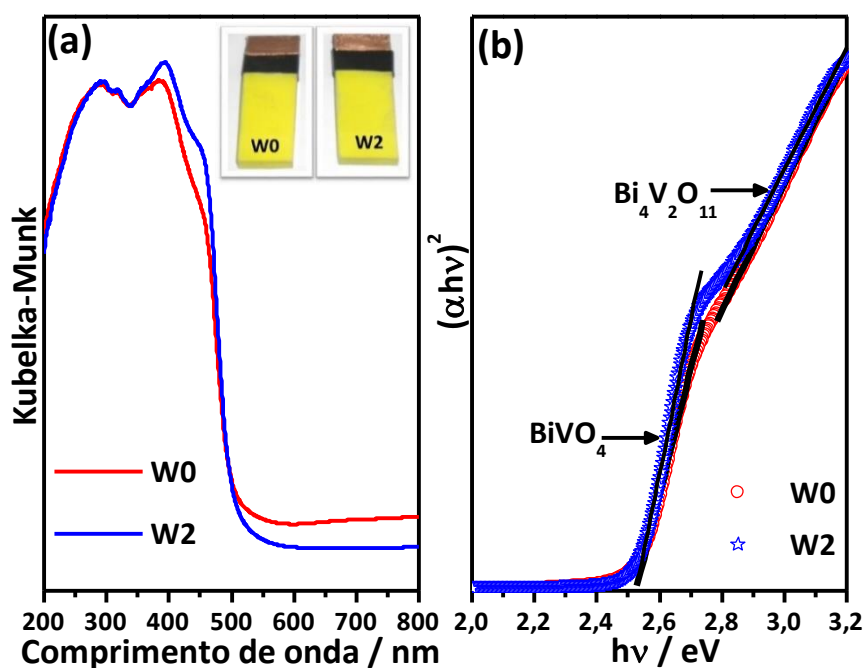
**Figura 3.5 – Imagens do mapeamento EED obtidas para as amostras W0 (a) e W2 (b).**





Os espectros UV-Vis obtidos no modo de reflectância difusa (Figura 3.6a) mostraram que os filmes absorvem radiação em uma ampla faixa de comprimentos de onda, desde a região UV até a parte visível do espectro óptico. As energias de *band gap* óptico (Figura 3.6b) estimadas para o  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  na heterojunção não dopada foram 2,53 e 2,42 eV, respectivamente. Isto significa que ambos os componentes da heterojunção podem ser excitados por luz visível para produzir espécies reativas para a separação da água. As energias de *band gap* de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  na amostra dopada com W (W2 na Figura 3.6b) são semelhantes às da heterojunção não-dopada.

**Figura 3.6 – (a) Espectros UV-Vis obtidos por reflectância difusa e (b) gráfico de Tauc para os filmes W0 e W2.**



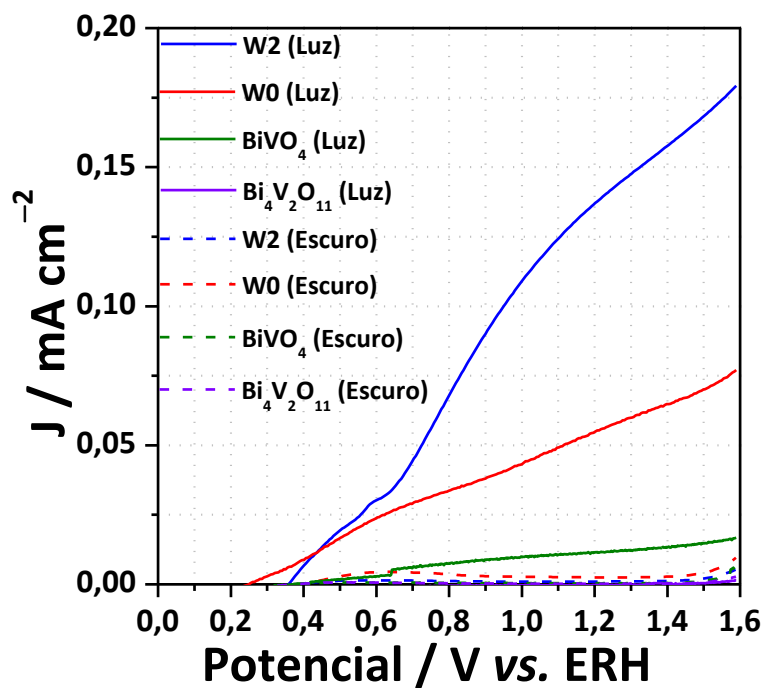
### 3.3.2 Desempenho fotoeletroquímico

As curvas de corrente-potencial apresentadas na Figura 3.7 mostram claramente que a dopagem por W na heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  melhorou a fotocorrente observada do fotoeletrodo sob luz visível ( $\lambda > 450$  nm). Os valores de densidade de fotocorrente a 1,23  $V_{\text{ERH}}$  foram 0,05 e 0,14  $\text{mA cm}^{-2}$  para as heterojunções W0 e W2, respectivamente. Foi relatado que a substituição parcial dos sítios de V por W como dopante diminui os estados de superfície e estende a vida útil do elétron, aumentando assim significativamente a fotocorrente (PATTENGAL *et al.*, 2016).

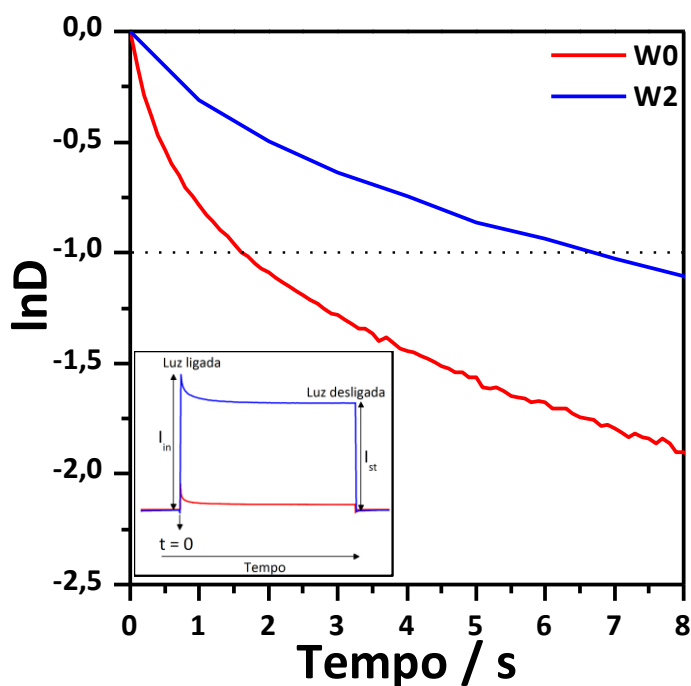
De fato, o tempo de vida do elétron mais longo reflete o processo de recombinação mais lento em W2 do que no filme W0 (Figura 3.8). Curiosamente, os valores das densidades

de fotocorrente obtidas com as heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  foram significativamente mais elevadas em relação a  $\text{BiVO}_4$  ( $0,012 \text{ mA cm}^{-2}$ ) ou  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ( $9 \times 10^{-5} \text{ mA cm}^{-2}$ ) a  $1,23 \text{ V vs. ERH}$  (Figura 3.7), indicando que a formação da heterojunção aumenta a separação de cargas e consequentemente a fotocorrente.

**Figura 3.7 – Curvas de densidade de corrente *versus* potencial aplicado.**

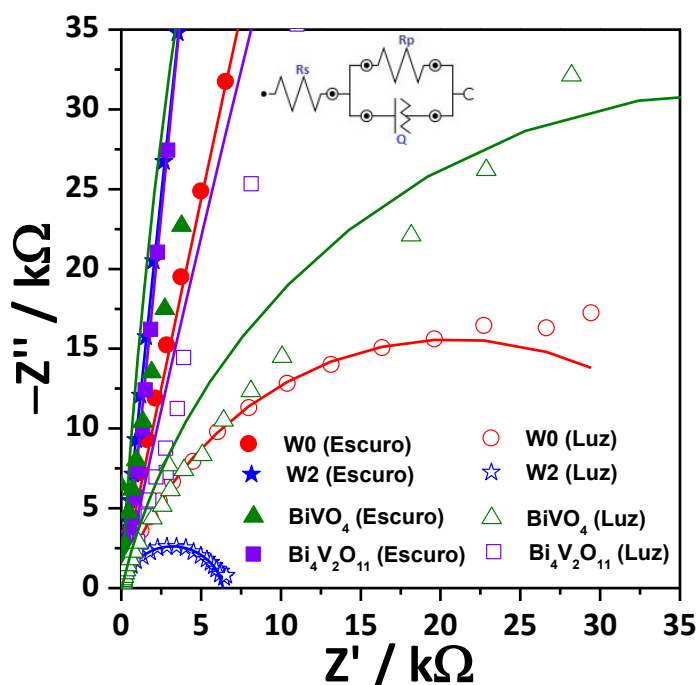


**Figura 3.8 – Gráfico normalizado da dependência fotocorrente-tempo para W0 e W2.**



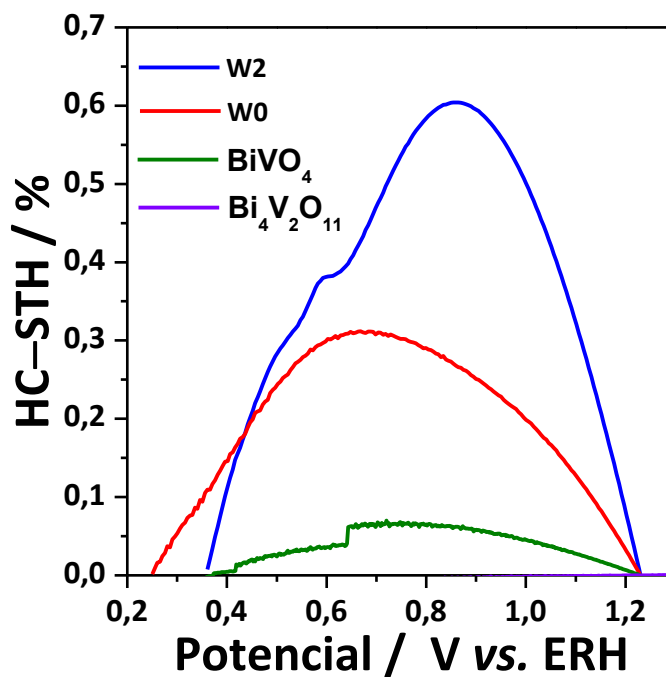
Corroborando estes dados, a análise de impedância eletroquímica (Figura 3.9) mostrou que a resistência à transferência de buracos através da interface heterojunção–eletrólito é significativamente menor do que  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  individualmente, indicando que os processos de transferência de carga na heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  são mais rápidas do que aquelas que ocorrem na superfície dos componentes individuais. Adicionalmente, a resistência à transferência de cargas através da interface heterojunção–eletrólito dopada com W é aproximadamente um sétimo do valor da resistência da heterojunção não–dopada, o que implica que a dopagem com W pode também melhorar significativamente a transferência de cargas através da interface heterojunção–eletrólito. Por outras palavras, a transferência de cargas a partir da região de superfície próxima da heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  dopada com W para a espécie redox na superfície é cineticamente mais rápida. Assim, à medida que o processo de transferência de cargas se torna mais rápido, pode minimizar de forma eficiente a recombinação dos elétrons e buracos na superfície de  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .

**Figura 3.9 – Espectros de impedância eletroquímica.**



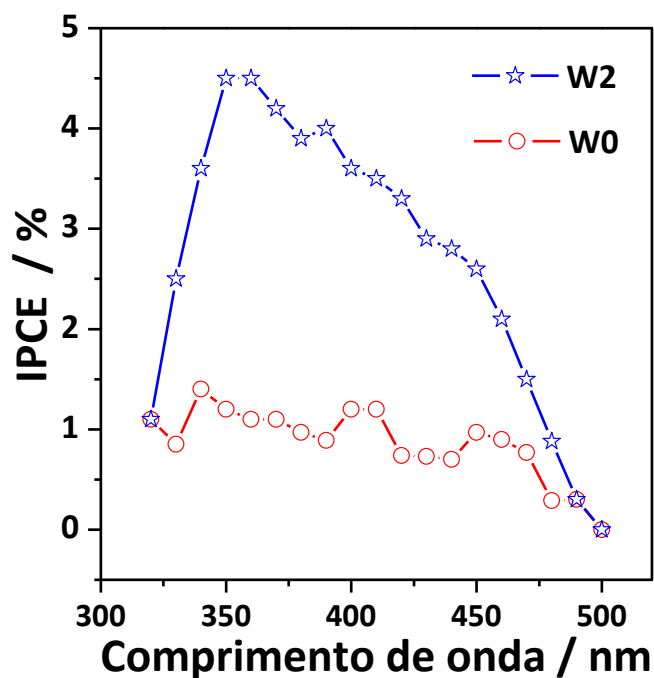
Como resultado, a eficiência da meia-célula em converter a energia solar em hidrogênio (HC–STH) (ZHANG *et al.*, 2015) em uma célula com configuração de três eletrodos aumentou substancialmente após a formação da heterojunção e dopagem com W. Os valores de HC–STH a 0,85  $V_{\text{ERH}}$  para os filmes  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , W0 e W2 foram 0,06, 0,00, 0,27 e 0,60%, respectivamente (Figura 3.10).

**Figura 3.10 – Eficiência da meia-célula em converter a energia solar em hidrogênio para os fotoanodos W0 e W2.**



Os espectros de eficiência na conversão do fóton incidente para corrente elétrica (IPCE) em uma célula com configuração de dois eletrodos para a heterojunção W0 e W2 iluminada no lado frontal com o potencial de 0 V<sub>Pt</sub> (Figura 3.11) mostraram um aumento constante de 500 a 350 nm.

**Figura 3.11 – Espectros IPCE para os filmes W0 e W2, a 0 V vs. Pt.**



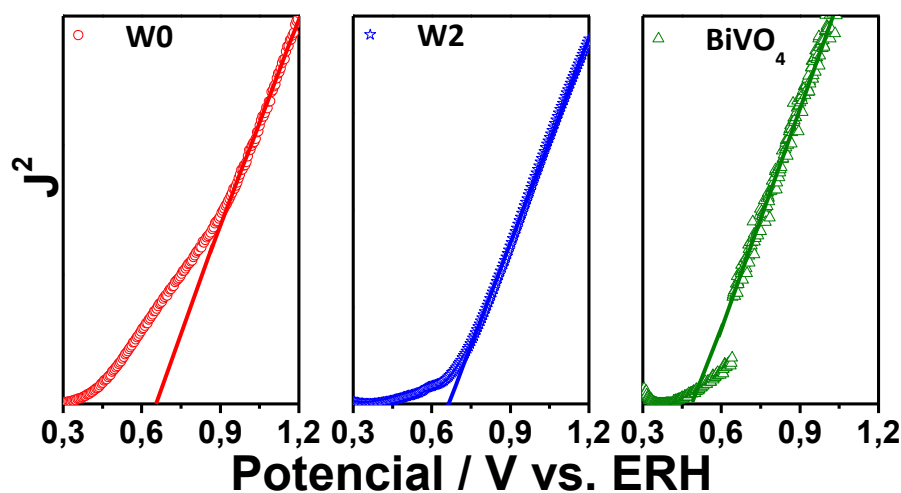


Na Figura 3.11, também pode-se observar que, o IPCE para o filme W2 atingiu 2,6% a 450 nm com um máximo de 4,5% a 350–360 nm. Por outro lado, o IPCE para o filme W0 foi significativamente menor, atingindo 1,0% a 450 nm e 1,4% a 340 nm a  $V_{Pt}$ .

### 3.3.3 Medidas de potencial de circuito aberto

Para entender melhor o efeito da heterojunção e W como um elemento dopante no aumento da fotocorrente, tentamos estimar o potencial de início ( $V_{on}$ ) para cada fotoeletrodo (KHAN e AKIKUSA, 1999). O valor de  $V_{on}$  para o  $\text{BiVO}_4$  puro foi de  $0,50 V_{ERH}$ , enquanto que a formação da heterojunção e a dopagem com W conduziram a um aumento do valor de  $V_{on}$ . O  $V_{on}$  de  $0,54 V_{ERH}$  foi obtido para o fotoeletrodo W0; após a dopagem com W, o  $V_{on}$  atingiu  $0,66 V_{ERH}$  (Figura 3.12).

**Figura 3.12 –  $J^2$  versus potencial aplicado: determinação de  $V_{on}$ .**

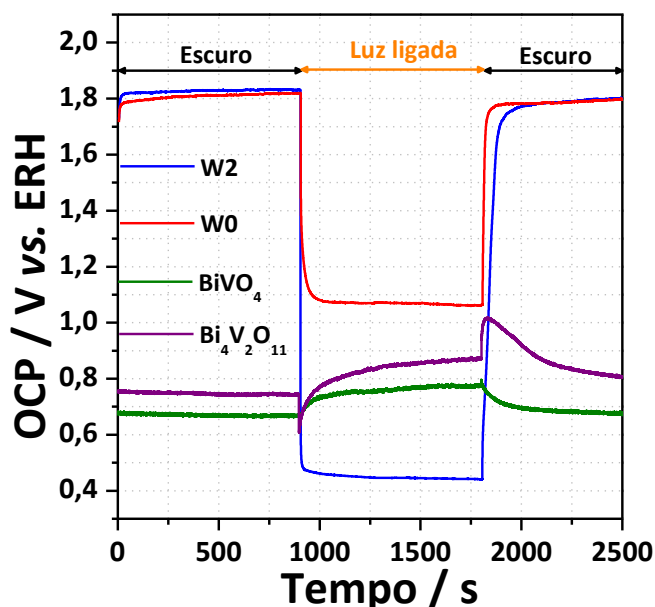


Estas tendências são opostas àsquelas obtidas pela impedância eletroquímica (Figura 3.9), a qual mostrou claramente que a dopagem por W em  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  aumenta significativamente a cinética de transferência de cargas através da interface semicondutor–eletrólito, reduzindo o sobrepotencial cinético. Sugere-se que as medidas de corrente *versus* potenciais não são adequadas para análise quantitativa, uma vez que a alteração em  $V_{on}$  pode ser afetada tanto para os fatores cinéticos (redução da cinética de sobrepotenciais) quanto termodinâmicos (aumento de  $V_{ph}$ ) (DU *et al.*, 2013).

Para avaliar qual fator desempenha um papel mais importante na melhoria da fotocorrente, medimos o potencial de circuito aberto (OCP) no escuro e sob luz visível. Este dado permite avaliar os potenciais de repouso em corrente zero, onde os fatores cinéticos são desprezíveis (DU *et al.*, 2013). A diferença entre o potencial medido na luz e no escuro levou

ao  $V_{ph}$ . Assim, os fotoeletrodos de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  puros produziram fotovoltagens de 0,11 e 0,13 V respectivamente, enquanto as heterojunções W0 e W2 produziram fotovoltagens significativamente maiores de 0,76 e 1,39 V, respectivamente (Figura 3.13).

**Figura 3.13 – Potencial de circuito aberto.**

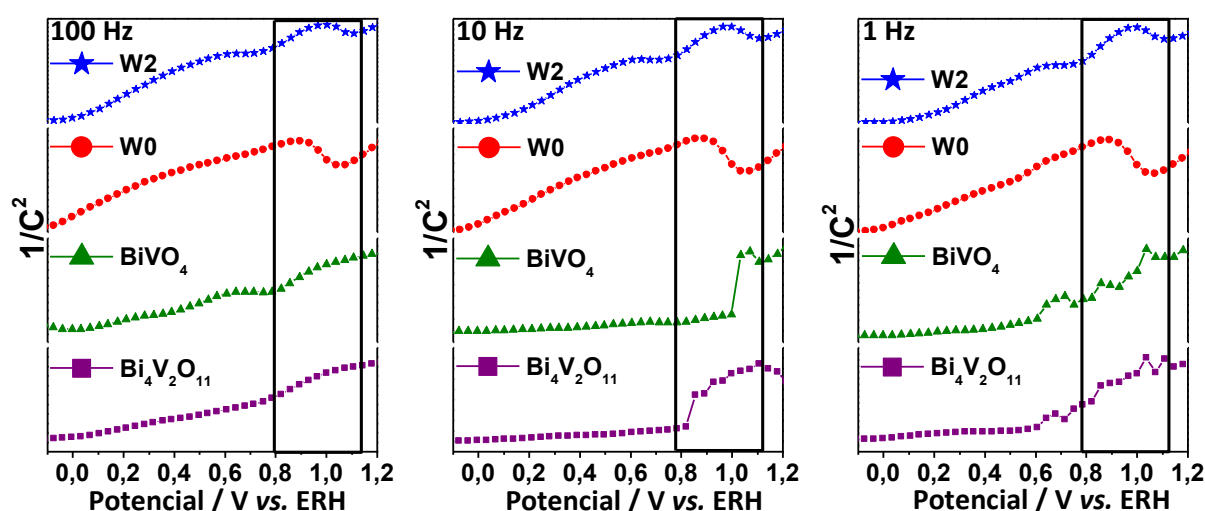


O *band bending* aumentado nas heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  representa o aumento na separação de elétrons e buracos nos fotoeletrodos. Estes dados sugerem que a formação de heterojunções é essencial para a obtenção de altas fotovoltagens. Além disso, o aumento significativo de 83% no valor da fotovoltagem, em comparação com a heterojunção não-dopada sugere que o tratamento com o dopante W altera a interface  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , aumentando assim o grau do *band bending*. Vale ressaltar que o OCP no escuro geralmente reflete o alinhamento de nível de Fermi do semiconductor com o potencial redox do  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  ( $\sim 0,64$  V vs. ERH em pH 6,6). No entanto, os valores de  $\text{OCP}_{\text{escuro}}$  das heterojunções foram significativamente mais positivos (1,8 V vs. ERH), sugerindo que o nível de Fermi dos semicondutores não alinha com o potencial redox  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ . Como resultado, produziu-se um grande *band bending* após a formação da heterojunção. Além disso, as fotovoltagens obtidas foram muito maiores do que o predito pela regra de Schottky–Mott (0,61 V) (JIANG *et al.*, 2016), devido à formação de um dipolo na interface da heterojunção  $n-n$   $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , sugerindo que a geração da fotovoltagem por uma simples heterojunção  $n-n$  não é o processo primário que regula a fotovoltagem.

### 3.3.4 Dados Mott–Schottky

Para se obter mais informações sobre os fatores que melhoraram a fotovoltagem, investigamos as características eletrônicas da heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  usando espectroscopia de impedância eletroquímica, e a equação de Mott–Schottky foi usada para avaliar o tipo de condutividade das heterojunções. A Figura 3.14 mostra os valores de capacitância obtida em diferentes frequências (1, 10 e 100 Hz). De acordo com a equação de Mott–Schottky, uma relação linear de  $1/C^2$  versus o potencial aplicado alcançado na figura 3.14, nos mostra linhas retas com inclinação positiva para todas as frequências estudadas, o que corresponde a regiões de depleção típicas de semicondutores de tipo- $n$ .

Figura 3.14 – Camada de inversão detectada por Mott–Schottky.

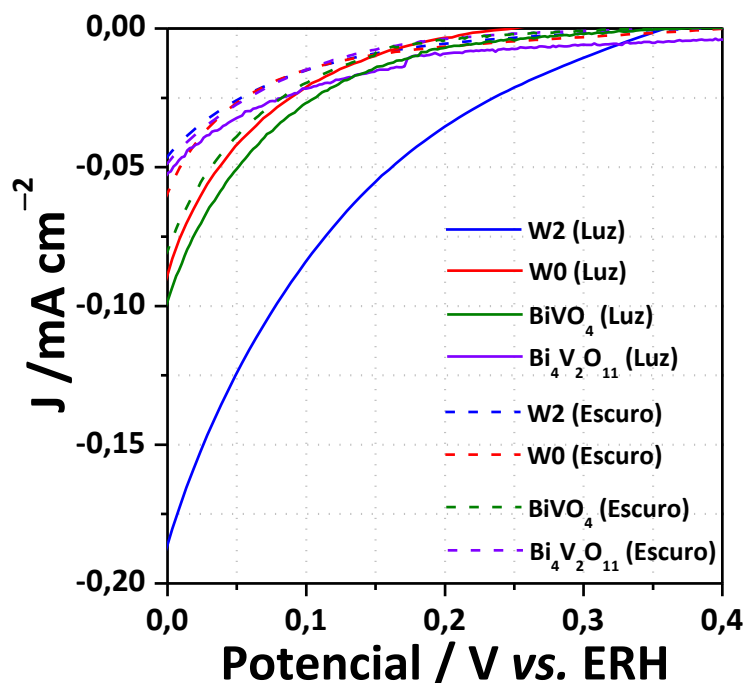


Neste caso, os buracos fotogerados podem ser conduzidos espontaneamente para a superfície de  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , isto é, onde o eletrodo pode atuar como um fotoanodo. Notavelmente, além das inclinações positivas, também foi observada uma região com uma inclinação negativa em potenciais suficientemente anódicos ao *flat band* nas heterojunções W0 e W2. Isto corresponde a uma camada de inversão carregada positivamente, na qual os buracos são a maioria na interface  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . O fenômeno da camada de inversão não foi detectado em  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  puros, sugerindo que este processo pode estar ocorrendo na interface da heterojunção. Este dado revela que na camada de inversão, as heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  podem funcionar como um fotocátodo. Portanto, o comportamento dos filmes como fotocátodo também foi analisado.

De fato, verificou-se através das curvas de densidade de corrente versus potencial aplicado (Figura 3.15) que as heterojunções  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  não dopadas e dopadas com W

exibiram fotorrespostas que são típicas de semicondutores de tipo-*p* em potenciais catódicos. Os valores de fotocorrente a 0 V<sub>ERH</sub> para os filmes W0 e W2 foram de -0,03 e -0,14 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente. Por outro lado, o Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> e o BiVO<sub>4</sub> puros exibiram valores de fotocorrente menores que -0,004 e -0,010 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente, indicando que o comportamento do tipo-*p* dos fotoeletrodos é típico da heterojunção.

**Figura 3.15 – Curvas de densidade de corrente *versus* potencial aplicado.**



Baseado nos resultados acima, sugere-se que as altas fotovoltagens geradas pelas heterojunções BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> podem ser atribuídas à forte camada de inversão na interface da heterojunção BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>. A auto-polarização devido à existência de camadas (VO<sub>3,5</sub>□<sub>0,5</sub>)<sup>2-</sup> em Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> cria um campo elétrico interno suficientemente alto para produzir uma camada de inversão de buracos na interface BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>, como verificado a partir dos dados de Mott-Schottky. O dipolo interno na superfície de Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> aumenta a função trabalho em relação ao vácuo na interface da heterojunção, alterando assim a energia necessária para extrair um elétron do semiconductor para o vácuo e, portanto, pode alterar o potencial de ionização, a afinidade eletrônica e a função de trabalho do semiconductor. Quando o Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> contendo momentos de dipolo são postos em contato íntimo com BiVO<sub>4</sub>, é a diferença entre as funções trabalho efetivas dos dois que é a força motriz para alcançar o equilíbrio eletrônico via transferência de cargas entre eles e a criação de uma região de carga espacial dentro da

heterojunção. Assim, cargas da mesma polaridade serão repelidas a partir da interface da heterojunção, enquanto que as de polaridade opostas serão atraídas para ela (Figura 3.1).

Portanto, se  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ferroelétrico estiver em contato com  $\text{BiVO}_4$  de tipo- $n$ , a interface da heterojunção será esvaziada dos elétrons fotogerados, enquanto os buracos serão atraídos para ela, invertendo assim a sua condutividade para  $p^+$  ( $p^+$  denota semicondutores altamente dopados em comparação com  $p$  utilizado para baixa/moderadamente dopado). Como consequência, uma junção  $p-n$  virtual semelhante à junção  $p-n$  que ocorre em um metal isolante-semicondutor (MIS) (CHARLEBOIS *et al.*, 2013), pode ser observada. Isto está de acordo com o comportamento fotoanódico e fotocatódico exibido pela heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e dados de Mott-Schottky, que revelaram características típicas dos semicondutores de tipo- $n$  e  $p$ . Por causa disso, as cargas fotogeradas podem ser separadas com mais eficiência pela heterojunção virtual  $p-n$ , proporcionando assim altas fotovoltagens.

Vale ressaltar que a alta fotovoltagem depende fortemente da polarização em  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , que pode ser eficientemente ajustada criando vacâncias de oxigênio e através da dopagem da estrutura com W. Adicionalmente, a camada de inversão mostrou diminuir o impacto dos estados de superfície, reduzindo assim a recombinação superficial e consequentemente aumentando a fotocorrente observada (ROYEA *et al.*, 2000).

### 3.4 Considerações finais

Este trabalho abordou um tópico essencial sobre a clivagem da água por fotocélulas PEC relacionadas com as baixas fotovoltagens geradas por semicondutores. Demonstrou-se que a auto-polarização da perovskita  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  cria um campo elétrico interno, que induz a formação de uma camada de inversão de buracos fotogerados na interface de  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Devido a isso, formou-se uma junção virtual  $p-n$  na interface  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e, consequentemente, produziu-se uma elevada fotovoltagem. O efeito da auto-polarização foi ajustado, bem como a reorganização da estrutura morfológica de esponjosa para fibrosa da heterojunção, dopando o material ferroelétrico com W e, portanto, produzindo um aumento de 83% na fotovoltagem gerada em comparação com a heterojunção não dopada. Uma vez que a fotovoltagem elevada pode promover e melhorar a separação de cargas nos fotoeletrodos, conseguiu-se um aumento de 180% na fotocorrente em comparação com a heterojunção não dopada. Espera-se que a abordagem aqui descrita possa permitir a construção de fotoeletrodos práticos baseados em

semicondutores abundantes em terra com alta fotovoltagem e maior separação de cargas para a clivagem da água.

### 3.5 Referências

ABDI, Fatwa F. *et al.* Efficient solar water splitting by enhanced charge separation in a bismuth vanadate–silicon tandem photoelectrode. **Nature communications**, v. 4, 2013.

AGER, Joel W. *et al.* Experimental demonstrations of spontaneous, solar-driven photoelectrochemical water splitting. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 10, p. 2811–2824, 2015.

CHARLEBOIS, Maxime *et al.* Mott p–n junctions in layered materials. **Physical Review B**, v. 87, n. 3, art. n. 035137, 2013.

DAI, Pengcheng *et al.* Forming buried junctions to enhance the photovoltage generated by cuprous oxide in aqueous solutions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 49, p. 13493–13497, 2014.

DE RESPINIS, Moreno *et al.* Solar Water Splitting Combining a BiVO<sub>4</sub> Light Absorber with a Ru–Based Molecular Cocatalyst. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 13, p. 7275–7281, 2015.

DOS SANTOS, Wayler S. *et al.* Photoelectrochemical water oxidation over fibrous and sponge-like BiVO<sub>4</sub>/β-Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> photoanodes fabricated by spray pyrolysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 247–256, 2016.

DU, Chun *et al.* Hematite-based water splitting with low turn-on voltages. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 48, p. 12692–12695, 2013.

HAN, Mandi *et al.* m-BiVO<sub>4</sub>@γ-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell p–n heterogeneous nanostructure for enhanced visible-light photocatalytic performance. **Rsc Advances**, v. 3, n. 47, p. 24964–24970, 2013.

HE, Zhiqiao *et al.* BiOCl/BiVO<sub>4</sub> p–n heterojunction with enhanced photocatalytic activity under visible–light irradiation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 1, p. 389–398, 2013.

HUANG, Hongwei *et al.* A General and Facile Approach to Heterostructured Core/Shell BiVO<sub>4</sub>/BiOI p–n Junction: Room–Temperature in Situ Assembly and Highly Boosted Visible–Light Photocatalysis. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, n. 12, p. 3262–3273, 2015.

HUANG, Hongwei *et al.* In situ assembly of BiOI@Bi<sub>12</sub>O<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub> p–n junction: charge induced unique front–lateral surfaces coupling heterostructure with high exposure of BiOI {001} active facets for robust and nonselective photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 199, p. 75–86, 2016.

HUANG, Hongwei *et al.* In Situ Composition–Transforming Fabrication of BiOI/BiOIO<sub>3</sub> Heterostructure: Semiconductor p–n Junction and Dominantly Exposed Reactive Facets. **Cryst. Growth Des**, v. 16, p. 221–228, 2016.

HUANG, Zhen–Feng *et al.* Nanostructured bismuth vanadate–based materials for solar–energy–driven water oxidation: a review on recent progress. **Nanoscale**, v. 6, n. 23, p. 14044–14063, 2014.

JIANG, Zaiyong *et al.* One–Pot Solvothermal Synthesis of Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> as A New Solar Water Oxidation Photocatalyst. **Scientific reports**, v. 6, art. n. 22727, 2016.

KHAN, Shahed U. M.; AKIKUSA, Jun. Photoelectrochemical splitting of water at nanocrystalline n–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin–film electrodes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 34, p. 7184–7189, 1999.

LI, Jiangtian; WU, Nianqiang. Semiconductor–based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 3, p. 1360–1384, 2015.

LI, Junqi *et al.* Preparation of p–n junction BiVO<sub>4</sub>/Ag<sub>2</sub>O heterogeneous nanostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity. **Materials Letters**, v. 151, p. 75–78, 2015.

LI, Tengfei *et al.* Curing BiVO<sub>4</sub> photoanodes with ultraviolet light enhances photoelectrocatalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 55, n. 5, p. 1769–1772, 2016.

LONG, Mingce; CAI, Weimin; KISCH, Horst. Visible light induced photoelectrochemical properties of n–BiVO<sub>4</sub> and n–BiVO<sub>4</sub>/p–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 2, p. 548–554, 2008.

LU, Yuting *et al.* On structure and methylene blue degradation activity of an Aurivillius–type photocatalyst of Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> nanoparticles. **Applied Surface Science**, v. 347, p. 719–726, 2015.

LV, Chade *et al.* Realizing nanosized interfacial contact via constructing BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> element-copied heterojunction nanofibres for superior photocatalytic properties. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 179, p. 54–60, 2015.

MA, Yimeng *et al.* Dynamics of photogenerated holes in undoped BiVO<sub>4</sub> photoanodes for solar water oxidation. **Chemical Science**, v. 5, n. 8, p. 2964–2973, 2014.

MONIZ, Savio J. A. *et al.* Visible–light driven heterojunction photocatalysts for water splitting—a critical review. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 3, p. 731–759, 2015.

NG, Yun Hau *et al.* Reducing graphene oxide on a visible–light BiVO<sub>4</sub> photocatalyst for an enhanced photoelectrochemical water splitting. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 17, p. 2607–2612, 2010.

PARK, Yiseul; MCDONALD, Kenneth J.; CHOI, Kyoung–Shin. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 6, p. 2321–2337, 2013.



PATTENGAL, Brian; LUDWIG, John; HUANG, Jier. Atomic Insight into the W-Doping Effect on Carrier Dynamics and Photoelectrochemical Properties of BiVO<sub>4</sub> Photoanodes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 3, p. 1421–1427, 2016.

PETER, Laurence M.; UPUL WIJAYANTHA, K. G. Photoelectrochemical water splitting at semiconductor electrodes: fundamental problems and new perspectives. **ChemPhysChem**, v. 15, n. 10, p. 1983–1995, 2014.

PRASAD, K. V. R.; VARMA, K. B. R. Pyroelectric properties of Bi<sub>2</sub>VO<sub>5.5</sub> ceramic. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 24, n. 10, p. 1858–1860, 1991.

ROYEA, William J.; MICHALAK, David J.; LEWIS, Nathan S. Role of inversion layer formation in producing low effective surface recombination velocities at Si/liquid contacts. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 16, p. 2566–2568, 2000.

SMITH, Wilson A. *et al.* Interfacial band–edge energetics for solar fuels production. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 10, p. 2851–2862, 2015.

SU, Jinzhan *et al.* Nanostructured WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> heterojunction films for efficient photoelectrochemical water splitting. **Nano letters**, v. 11, n. 5, p. 1928–1933, 2011.

TAFALLA, D.; SALVADOR, P.; BENITO, R. M. Kinetic Approach to the Photocurrent Transients in Water Photoelectrolysis at n-TiO<sub>2</sub> Electrodes II. Analysis of the Photocurrent-Time Dependence. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 137, n. 6, p. 1810–1815, 1990.

TRZEŚNIEWSKI, Bartek J.; SMITH, Wilson A. Photocharged BiVO<sub>4</sub> photoanodes for improved solar water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 8, p. 2919–2926, 2016.

WANG, Wenzhong *et al.* Preparation of p–n junction Cu<sub>2</sub>O/BiVO<sub>4</sub> heterogeneous nanostructures with enhanced visible–light photocatalytic activity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 134, p. 293–301, 2013.

WANG, Wenzhong *et al.* p–n junction CuO/BiVO<sub>4</sub> heterogeneous nanostructures: synthesis and highly efficient visible-light photocatalytic performance. **Dalton Transactions**, v. 43, n. 18, p. 6735–6743, 2014.

XIE, Shilei *et al.* NiO decorated Mo:BiVO<sub>4</sub> photoanode with enhanced visible–light photoelectrochemical activity. **international journal of hydrogen energy**, v. 39, n. 10, p. 4820–4827, 2014.

YANG, Yuxin *et al.* Photochemical Charge Separation at Particle Interfaces: The n-BiVO<sub>4</sub>–p-Silicon System. **ACS applied materials & interfaces**, v. 7, n. 10, p. 5959–5964, 2015.

YE, Kai–Hang *et al.* BiOI–BiVO<sub>4</sub> photoanodes with significantly improved solar water splitting capability: p–n junction to expand solar adsorption range and facilitate charge carrier dynamics. **Nano Energy**, v. 18, p. 222–231, 2015a.

YE, Kai–Hang *et al.* Facile synthesis of bismuth oxide/bismuth vanadate heterostructures for efficient photoelectrochemical cells. **RSC Advances**, v. 5, n. 43, p. 34152–34156, 2015b.

YIN, Wan–Jian *et al.* Doping properties of monoclinic BiVO<sub>4</sub> studied by first–principles density-functional theory. **Physical Review B**, v. 83, n. 15, p. 155102, 2011.

ZHANG, Li *et al.* Durable hydrogen evolution from water driven by sunlight using (Ag,Cu)GaSe<sub>2</sub> photocathodes modified with CdS and CuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>. **Chemical Science**, v. 6, n. 2, p. 894–901, 2015.

#### 4 FOTOELETRODOS BIFUNCIONAIS $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ COM ALTA FOTOVOLTAGEM SE COMPORTAM COMO FOTOANODOS E FOTOCATODOS EM CÉLULAS ELETROQUÍMICAS PARA A CLIVAGEM DA ÁGUA

**RESUMO** – O uso de dispositivos fotoeletroquímicos (PEC) com dois fotoeletrodos baseados em óxidos de metais abundantes na Terra para a clivagem da água é uma maneira atraente para produzir o combustível verde  $\text{H}_2$ , mas desafiador devido a baixas fotovoltagens geradas por células PEC. Aqui demonstramos que este problema pode ser resolvido acoplando  $\text{BiVO}_4$  de tipo- $n$  com  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  de tipo- $n$  para criar uma junção p/n virtual devido à formação de uma camada de inversão de buracos na interface semicondutora. Assim, sintetizou-se fotoeletrodos com altas fotovoltagens de saída. Os fotoeletrodos exibiram características de semicondutores de tipo- $p$  e  $n$  quando iluminados sob uma polarização aplicada, sugerindo seu uso como fotoanodo e fotocato em uma célula PEC com dois fotoeletrodos. Este conceito foi provado através da conexão do fotoanodo  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  dopado com 1% em massa de W com o fotocato  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  não dopado, o qual produziu uma elevada fotovoltagem de 1,54 V, suficiente para promover a clivagem da água com 0,36% de eficiência sem acoplamento de células solares e catalisadores.

**PALAVRAS CHAVE:** Hidrogênio. Oxigênio. Potencial de circuito aberto. Célula em *tandem*. Célula p/n. Clivagem da água.

**ABSTRACT** – Using dual-photoelectrode photoelectrochemical (PEC) devices based on earth-abundant metal oxides for the unbiased water splitting is an attractive way for producing the green  $\text{H}_2$  fuel, but challenging due to low photovoltages generated by PEC cells. Here we demonstrate that this problem can be solved by coupling the  $n$ -type  $\text{BiVO}_4$  with  $n$ -type  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  to create a virtual p/n junction due to the formation of a hole inversion layer at the semiconductor interface. Thus, photoelectrodes with high photovoltage outputs were synthesized. The photoelectrodes exhibited features of  $p$ - and  $n$ -type semiconductors when illuminated under an applied bias, suggesting their use as photoanode and photocathode in a dual-photoelectrode PEC cell. This concept was proved by connecting the 1 wt.% W-doped  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  photoanode with the undoped  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  photocathode, which produced a high photovoltage of 1.54 V, sufficient to drive the stand-alone water splitting with 0.36% efficiency without coupling solar cells and catalysts.

**KEYWORDS:** Hydrogen. Oxygen. Open circuit potential. Tandem cell. p/n cell. Unbiased water splitting.

## 4.1 Introdução

A clivagem da água por células fotoeletroquímicas (PEC) na presença de luz é uma abordagem atraente para converter diretamente a energia solar em energia química armazenável (combustível  $H_2$ ) (WALTER *et al.*, 2010; GRÄTZEL, 2001; LI *et al.*, 2013; SWIERK e MALLOUK, 2013; DUAN *et al.*, 2011; LI e WU, 2015). Diferentes modelos de células PEC, incluindo PEC p-n, célulaPEC/fotovoltaica (PV), dispositivos PV/eletrolisadores têm sido propostos para realizar a clivagem da água (PRÉVOT e SIVULA, 2013; ZHANG *et al.*, 2016; PEERAKIATKHAJOHN *et al.*, 2017; MCKONE *et al.*, 2014). Entre estas configurações, as células PEC de junção p-n formadas por um semicondutor fotoanodo de tipo-n e um semicondutor fotocatodo de tipo-p são abordagens mais simples. O uso de células PEC com dois absorvedores de luz é vantajoso porque permite eliminar os requisitos de potenciais termodinâmicos necessários nas células constituídas por um único semicondutor a fim de realizar a clivagem da água. Além disso, a configuração da célula p-n PEC também fornece maior fotovoltagem de saída para formar  $H_2$  e  $O_2$  a partir da água (WALTER *et al.*, 2010). Para realizar a decomposição fotoeletroquímica da água sem a necessidade de aplicar potenciais, a fotovoltagem da célula deve exceder 1,23 V sob irradiação de luz.

Numa célula PEC p/n com dois absorvedores, os buracos (carga minoritária) fotogerados no fotoanodo do tipo-n e os elétrons no fotocatodo do tipo-p migram para a interface do fotoeletrodo/solução aquosa para oxidar e reduzir a água, respectivamente. Assim, para oxidar a água, o potencial do topo da banda de valência do fotoanodo deve ser suficientemente positivo (superior ao potencial redox  $O_2/H_2O$ ), enquanto que a borda da banda de condução do fotocatodo deve ser mais negativa do que o par redox de  $H^+/H_2$  para que a clivagem total da água ocorra. Os elétrons e os buracos (cargas majoritárias) recombinaem-se nos contatos ohmicos que conectam os fotoeletrodos. No estado da arte, óxidos metálicos tais como  $\alpha-Fe_2O_3$  (SHEN *et al.*, 2016; SIVULA *et al.*, 2011),  $WO_3$  (BIGNOZZI *et al.*, 2013; GAN e TONG, 2014; ZHU *et al.*, 2014) e  $BiVO_4$  (PARK *et al.*, 2013; MOHD NASIR *et al.*, 2016; DOS SANTOS *et al.*, 2016b) foram relatados como fotoanodos de tipo-n promissores para a semi-reação de evolução do oxigênio (REO), enquanto que os óxidos metálicos de tipo-p  $CuO$  (ZHANG e WANG, 2012; JANG *et al.*, 2015) e  $Cu_2O$  (DE JONGH *et al.*, 1999; LI *et al.*, 2014; MORALES-GUIO *et al.*, 2015; DUBALE *et al.*, 2015; PARACCHINO *et al.*, 2011) foram amplamente estudados como fotocatodo para a semi-reação de evolução do hidrogênio (REH). A abundância desses elementos químicos na crosta terrestre, as energias de *band gap* na faixa do espectro visível e os níveis de energia adequados das bandas de valência e condução tornam

estes óxidos atraentes para serem combinados em células PEC p/n para uma clivagem da água não assistida. No entanto, a baixa produção de fotovoltagem de todas as células PEC p/n à base de óxidos metálicos limita a eficiência para a clivagem da água. Para proporcionar fotovoltagem suficiente para conduzir a clivagem da água, os fotoeletrodos devem ser acoplados com células solares sensibilizadas com silício ou corante (configuração de células PV/PEC), aumentando assim a complexidade do dispositivo (BRILLET *et al.*, 2012; ABDI *et al.*, 2013).

Recentemente, foi relatado que o acoplamento de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  com  $\text{BiVO}_4$  induz uma camada de inversão de buracos na interface  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , o que resulta em eletrodos de alta fotovoltagem (DOS SANTOS *et al.*, 2016a). Neste trabalho, demonstramos um dispositivo robusto para clivagem da água baseado na combinação de um fotoanodo de  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  dopado com W e um fotocátodo  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , que proporciona uma alta fotovoltagem de 1,54 V para promover a clivagem da água com a eficiência de 0,36% sem usar células solares e catalisadores REH/REO.

## 4.2 Materiais e métodos

### 4.2.1 Fabricação dos fotoeletrodos porosos

A heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  preparada através do método *Pechini* adaptado por DOS SANTOS *et al.*, (2016b). Os fotoeletrodos porosos à base de  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  foram preparados em substratos de vidro revestidos com óxido de estanho (FTO) dopado com flúor previamente cobertos com uma camada de passivação de  $\text{SnO}_2$  utilizando o método de *spray pyrolysis*. O procedimento detalhado foi relatado nos capítulos anteriores. Resumidamente, as soluções precursoras Bi, V e W foram depositadas sobre os substratos condutores e calcinadas em atmosfera de ar usando um forno de mufla a 500 °C durante 5 h para produzir o  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (amostra W0) e fotoeletrodos  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  dopados com tungstênio. As amostras dopadas foram denominadas W1, W2 e W3 de acordo com a quantidade dopante de W, o que corresponde a 1, 2, e 3% em massa de tungstênio, respectivamente.

### 4.2.2 Caracterização dos fotoeletrodos

A morfologia dos filmes nos fotoeletrodos foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um MEV de bancada (Hitachi TM – 300). A análise estrutural foi realizada por difração de raios X (DRX) utilizando um difratômetro de raios X (XRD 6000, Shimadzu) com velocidade de varredura de 0,5 graus  $\text{min}^{-1}$ , a 40 kV, 200 mA e radiação  $\text{CuK}\alpha$ .

( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). O refinamento de Rietveld dos padrões DRX foi realizado com o software FullProf\_Suite 2015. A estrutura eletrônica dos filmes foi determinada por medidas de reflectância difusa utilizando um espectrofotômetro UV–Vis (Shimadzu UV 2700). Utilizou-se BaSO<sub>4</sub> como material de referência (transmissão a 100%). As energias de *band gap* direto foram determinadas pela fórmula de Tauc (Eq. 4.1):

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{Eq. 4.1}$$

Onde A = constante,  $h\nu$  = energia luminosa,  $E_g$  = energia de *band gap*,  $\alpha$  = coeficiente de absorção medido.

#### 4.2.3 Medidas fotoeletroquímicas

O desempenho dos fotoeletrodos para a clivagem da água foi monitorado com um potenciostato (AUTOLAB Potentiostato–Galvanostato PGSTAT 128N) usando uma configuração padrão de três eletrodos com um eletrodo de referência Ag/AgCl (3,0 M KCl), um fio de platina como um contra-eletrodo e W0, W1, W2 ou W3, com uma área de irradiação de 1 cm<sup>2</sup> e uma velocidade de varredura de 20 mV s<sup>-1</sup>. Utilizou-se uma solução aquosa de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M (pH = 6,6) como eletrólito. As curvas de potencial *versus* corrente foram obtidas no escuro e sob luz branca de LED (intensidade de luz de 5 mW cm<sup>-2</sup>,  $\lambda > 450 \text{ nm}$ ). Para converter o potencial obtido contra Ag/AgCl para ERH, utilizou-se a Eq. 4.2.

$$E_{\text{ERH}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,059\text{pH} + E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} \quad \text{Eq. 4.2}$$

$$E_{\text{Ag/AgCl}}^{\circ} (\text{KCl } 3\text{M}) = 0,197 \text{ V a } 25^{\circ}\text{C}$$

O desempenho das fotocélulas PEC foi avaliado com configurações padrão de dois eletrodos. Os fotoanodos W0, W1, W2 ou W3 foram utilizados como eletrodos de trabalho e os fotocátodos Pt, W0, W1, W2 ou W3 como os contra-eletrodos. A velocidade de varredura para as curvas J–V foi de 20 mV s<sup>-1</sup> e utilizou-se uma solução aquosa de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M como eletrólito. Utilizou-se um LED emissor de luz branca (intensidade luminosa de 5 mW cm<sup>-2</sup>,  $\lambda > 450 \text{ nm}$ ) como fonte de radiação eletromagnética.

O desempenho das células PEC foi primeiramente quantificado através de medidas da eficiência de conversão do fóton incidente para corrente mediante aplicação de potencial (ABPE, Eq. 4.3) (CHEN *et al.*, 2010).

$$\text{ABPE (\%)} = [ |J| \times (1,23 - V_{\text{bias}}) / P_{\text{total}} ] \times 100 \quad \text{Eq. 4.3}$$

Na Eq. 4.3,  $|J|$  é a densidade de fotocorrente ( $\text{mA cm}^{-2}$ ),  $V_{\text{bias}}$  é o potencial aplicado (V) ao fotoeletrodo de trabalho, e  $P_{\text{total}}$  é o fluxo de energia da fonte de luz ( $\text{mW cm}^{-2}$ ). Considerando que a eficiência faradaica é 100% e o  $V_{\text{bias}}$  é zero, a Eq. 4.3 representa a eficiência global da célula PEC para a clivagem da água (CHEN *et al.*, 2010).

#### 4.2.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

As medidas de EIE foram realizadas com um potenciostato–galvanostato AUTOLAB PGSTAT 128N equipado com o módulo FRA32M. As curvas de Nyquist foram medidas a 0,64 V *vs.* Ag/AgCl com uma amplitude AC de 20 mV, frequência de 100 kHz–100 mHz sob um LED branco (intensidade de luz de  $5 \text{ mW cm}^{-2}$ ,  $\lambda > 450 \text{ nm}$ ). Os dados de EIE foram ajustados usando o software NOVA 1.11 e a solução 0,5 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foi utilizada como eletrólito em todas as medidas eletroquímicas.

A aquisição de dados Mott–Schottky é um meio habitual para a caracterização eletroquímica de materiais semicondutores. Os espectros foram coletados por meio de um equipamento AUTOLAB (potenciostato–galvanostato PGSTAT 128 N) equipado com o módulo FRA32M e uma configuração de célula com três eletrodos: um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3M), um fio de platina como contra–eletrodo e um eletrodo de trabalho (W0, W1, W2 ou W3) com área irradiada de  $1,0 \text{ cm}^2$  por LED de luz branca (intensidade de luz de  $5 \text{ mW cm}^{-2}$ ,  $\lambda > 450 \text{ nm}$ ), aplicando potencial de  $-0,6 \text{ V}$  a  $+0,65 \text{ V}$  *vs.* Ag/AgCl na frequência de 100 Hz. Os espectros medidos foram obtidos usando o software NOVA 1.11. A solução  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M foi utilizada em todas as medidas eletroquímicas.

A técnica de Mott-Schottky reforça muitos conceitos-chave associados com a interface de semicondutores/eletrólito. O modelo prevê que um gráfico relacionando o inverso do quadrado da capacitância da camada de carga espacial ( $C_p^{-2}$ ) em função do potencial aplicado seja linear, e informa sobre o nível de dopagem, potencial de “*flat band*” e tipo de condutividade do semicondutor. Nesta relação, admite-se que toda a carga presente na camada de depleção é proveniente dos doadores ionizados.

Assim, a partir do coeficiente angular ( $\beta$ ) desse gráfico pode-se calcular o número de transportadores de carga ( $N_D$ ), pela equação 4.4; e, através do coeficiente linear ( $\alpha$ ), obtêm-se o valor do potencial de *flat band* ( $V_{fb}$ ), a partir da equação 4.5.

$$N_D = [1,41 \cdot 10^{32} (\text{cm F}^{-2} \text{ V}^{-1})] / [\varepsilon \text{ A}^2 (\text{cm}^4) \beta (\text{F}^{-2} \text{ V}^{-1})] \quad \text{Eq. 4.4}$$

$$C_p^{-2} = (2/\varepsilon\varepsilon_0 \text{ A}^2 e N_D) [(V - V_{fb} - (k_B T/e)] \quad \text{Eq. 4.5}$$

Onde:

A = área do eletrodo;

$C_p$  = capacitância interfacial;

$\varepsilon$  = constante dielétrica;

$\varepsilon_0$  = permissividade de um vácuo;

$N_D$  = número de transportadores de carga;

V = potencial aplicado;

$V_{fb}$  = potencial de *flat band*;

$k_B$  = constante de Boltzmann;

T = temperatura absoluta;

e = carga eletrônica ( $1,60217662 \times 10^{-19}$  C).

#### 4.2.5 Medidas de IPCE

Os espectros de eficiência na conversão do fóton incidente para corrente (IPCE) foram determinados a partir de medidas de fotocorrente e a Eq. 4.6 foi utilizada:

$$\text{IPCE} = (1240 \text{ eV nm}) I_{ph} / (\lambda P_{irr}) \quad \text{Eq. 4.6}$$

Onde  $I_{ph}$  é a densidade de fotocorrente em  $\text{mA cm}^{-2}$ ,  $\lambda$  é o comprimento de onda de irradiação da luz incidente em nm, e  $P_{irr}$  é o fluxo de fótons incidentes em  $\text{mW cm}^{-2}$ . Neste experimento, a excitação foi obtida por uma lâmpada de xenônio de 300 W (Newport/Oriel), onde a luz é passada por um monocromador (Newport/Oriel Cornerstone 260) para produzir luz monocromática com uma largura de banda de 10 nm. O fluxo de fótons foi obtido com um medidor de potência Newport 1919-R equipado com um sensor 818-UV/DB antes e depois das medições de fotocorrente para assegurar estabilidade e reprodutibilidade. Os espectros de



IPCE foram adquiridos em intervalos de 10 nm entre 320 e 500 nm para os filmes  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  puro e dopado com W, sendo imersos em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M e utilizando um FTO platinado como contra-eletrodo. O fotoanodo e o contra-eletrodo foram montados em uma configuração semelhante a um sanduíche, utilizando um polímero inerte (50  $\mu\text{m}$  de *Dupont Surlyn*) como espaçador. O espaço entre os eletrodos foi preenchido pelo eletrólito.

### 4.3 Resultados e discussão

#### 4.3.1 Caracterização dos fotoeletrodos

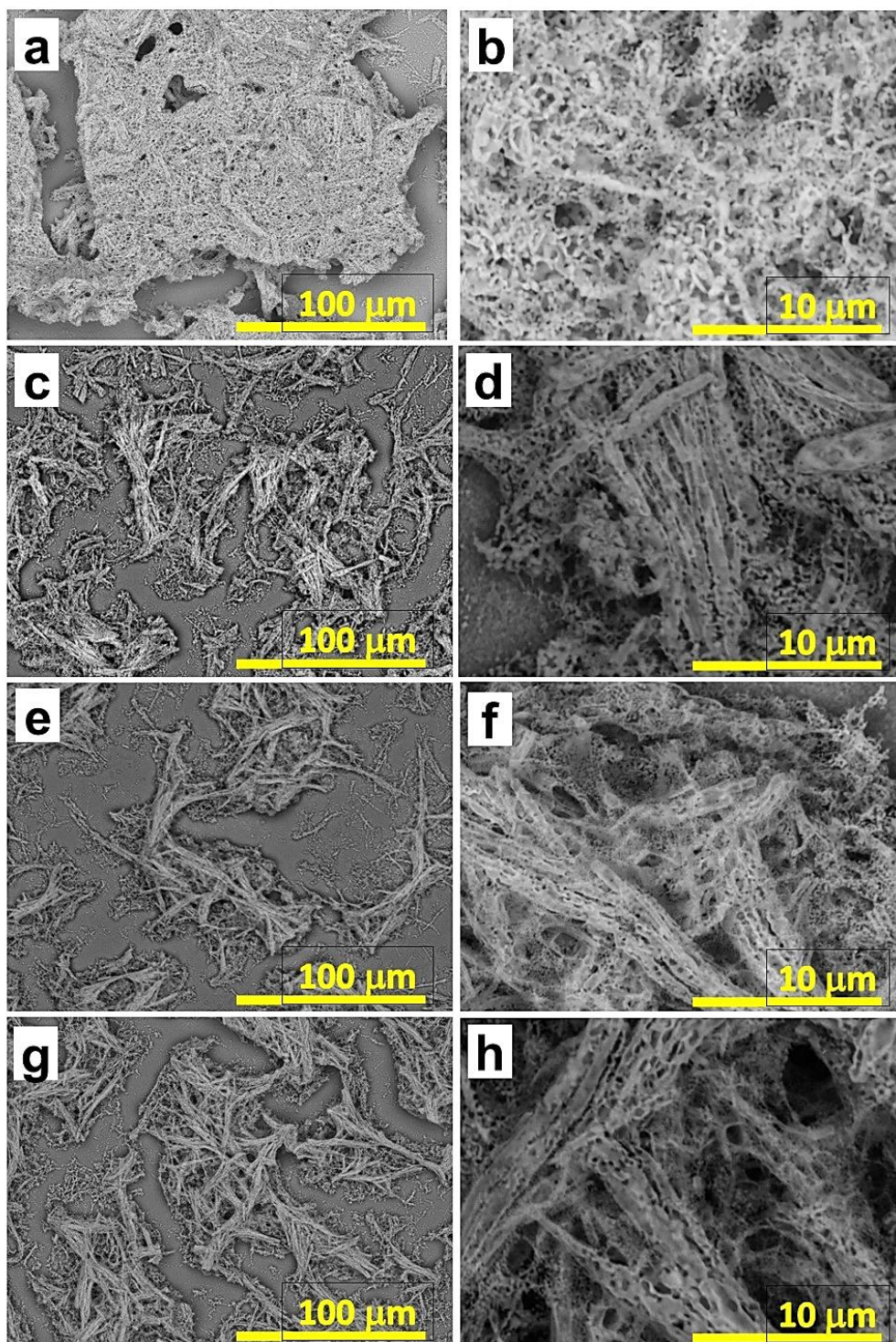
Quatro diferentes fotoeletrodos foram fabricados pelo método de *spray pyrolysis*:

(i)  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  não dopado (amostra W0), (ii) 1% em massa de W em  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (amostra W1), (iii) 2% em massa de W em  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (amostra W2) e 3% em massa de W em  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (amostra W3).

Como mostrado nas imagens de MEV (Figura 4.1), o fotoeletrodo W0 (não dopado) possui estrutura morfológica do tipo esponja porosa, e todos os fotoeletrodos dopados com tungstênio (1, 2 e 3% em massa) são semelhantes em forma, apresentando ilhas com uma textura fibrosa altamente porosa.

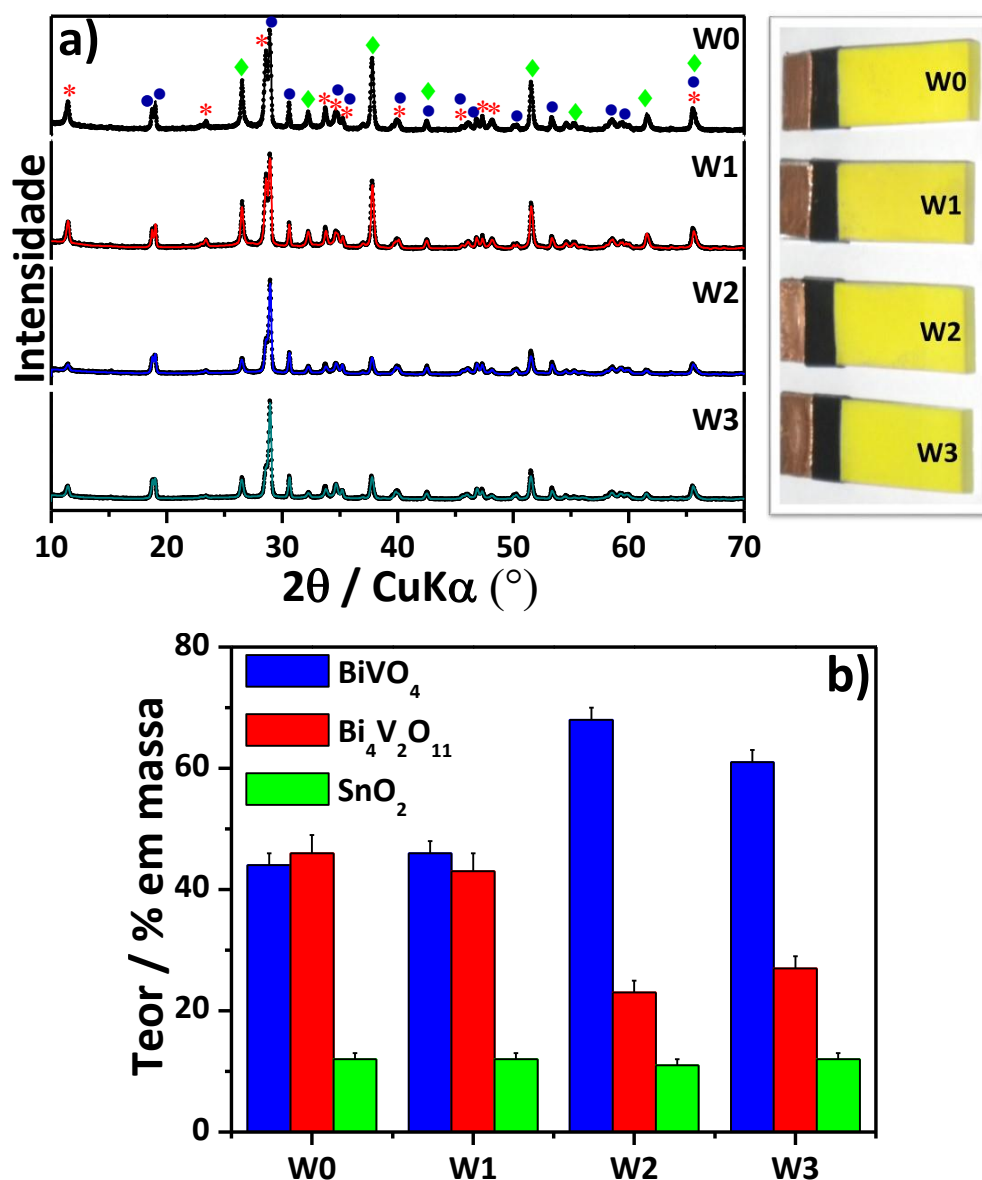
A análise qualitativa dos padrões DRX (Figura 4.2a) confirmou que os fotoeletrodos são formados por  $\text{BiVO}_4$  monoclinico (*JCPDS File No.* 14688), e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ortorrômbico (*JCPDS File No.* 42–349). Além destas fases fotoativas, foram também identificados picos de difração correspondentes a  $\text{SnO}_2$  (Ficha JCPDS No. 46–1088). Estes picos de difração são devidos ao FTO e à camada de passivação de  $\text{SnO}_2$  previamente depositada nos substratos de vidro revestidos com FTO. A análise quantitativa obtida a partir do refinamento de Rietveld nos dados DRX (Figura 4.2b) revelou que a dopagem com W estabiliza a estrutura de  $\text{BiVO}_4$ , limitando a sua conversão térmica em  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Assim, os fotoeletrodos são constituídos percentualmente em massa por (i) W0: 44% de  $\text{BiVO}_4$  e 46% de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , (ii) W1: 46% de  $\text{BiVO}_4$  e 43% de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , (iii) W2: 68% de  $\text{BiVO}_4$  e 23% de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  e (iv) W3: 61% de  $\text{BiVO}_4$  e 27% de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .

**Figura 4.1 – Imagens de MEV obtidas para os fotoeletrodos (a,b) W0, (c,d) W1, (e,f) W2, e (g,h) W3.**



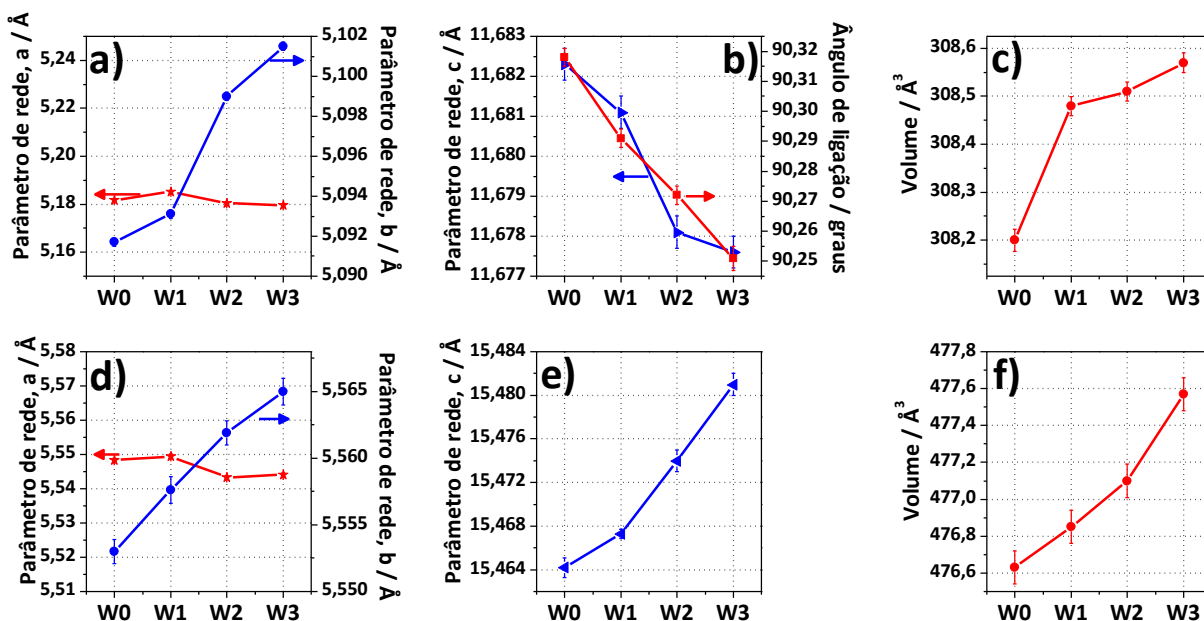
Adicionalmente, o refinamento de Rietveld mostrou a distorção das estruturas cristalinas tanto para  $\text{BiVO}_4$  monoclinico como de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  ortorrômbico dopados com W (Figura 4.3). Os resultados indicam que a célula unitária de  $\text{BiVO}_4$  aumenta na direção  $b$  (Figura 4.3a) e diminui na direção  $c$  com a dopagem por W (Figura 4.3b).

Figura 4.2 – (a) Refinamento Rietveld dos padrões DRX dos fotoeletrodos W0, W1, W2, e W3. \*  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , •  $\text{BiVO}_4$ , e ♦  $\text{SnO}_2$ . (b) Análise quantitativa das fases obtidas a partir do Refinamento Rietveld.



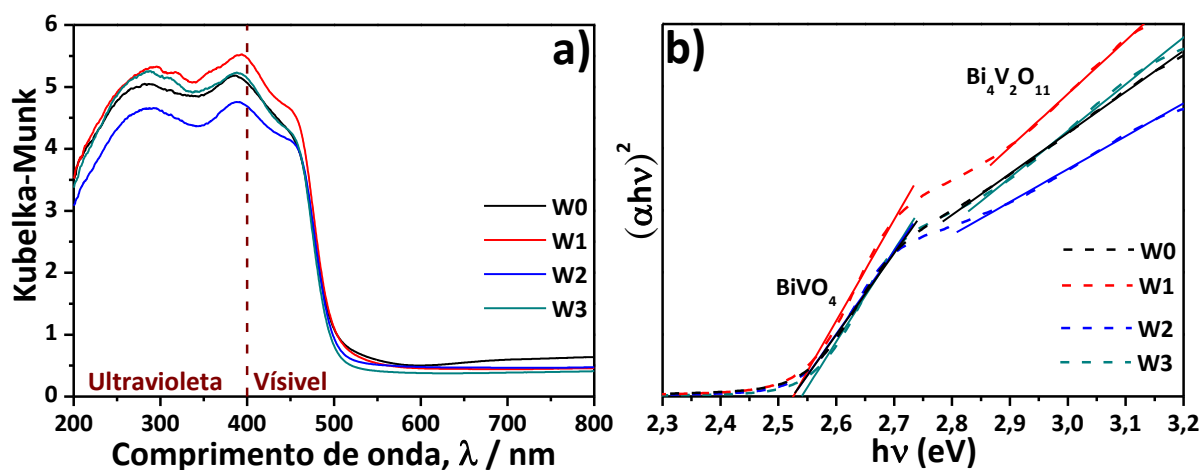
Por outro lado, a dopagem com W causou um aumento nas dimensões  $b$  e  $c$  da célula unitária de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (Figuras 4.3d, 4.3e). As deformações da rede podem ser induzidas por defeitos originados da substituição isomórfica de íons  $\text{V}^{5+}$  por  $\text{W}^{6+}$  (41 pm), que têm um maior raio iônico tetraédrico que os íons  $\text{V}^{5+}$  (36 pm). Assim, o aumento no volume das células unitárias de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (Figuras 4.3c, 4.3f) confirma a dopagem dos semicondutores com W.

**Figura 4.3 – Parâmetros de rede e volume das células unitárias de (a–c)  $\text{BiVO}_4$  e (d–f)  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  determinados a partir do refinamento Rietveld dos padrões DRX para os fotoeletrodos W0, W1, W2 e W3.**



Os espectros de reflectância difusa UV-Vis (Figura 4.4a) indicam que a dopagem com W não altera a estrutura eletrônica dos fotoeletrodos, que absorvem radiação em uma ampla faixa de comprimentos de onda, de 500 a 200 nm. As energias de *band gap* óptico (Figura 4.4b) estimadas para  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  em todos os fotoeletrodos foram 2,5 e 2,4 eV, respectivamente.

**Figura 4.4 – (a) Espectros UV-Vis por reflectância difusa e (b) Gráfico Tauc para os fotoeletrodos W0, W1, W2 e W3.**



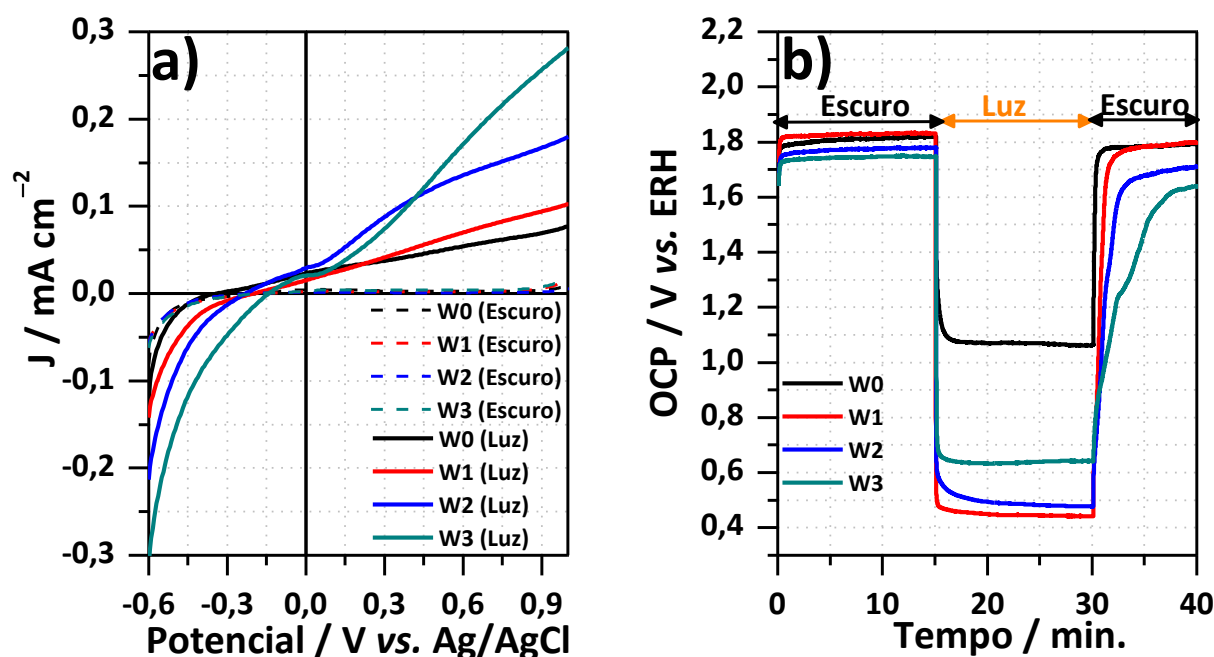


### 4.3.2 Propriedades fotoeletroquímicas dos fotoeletrodos

O desempenho fotoeletroquímico dos fotoeletrodos em pH 6,6 (eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M) foi avaliada primeiro em uma configuração de três eletrodos (usando um fio de Pt como contra-eletrodo) sob iluminação LED de luz branca. Conforme ilustrado na Fig. 6a, todos os fotoeletrodos geraram correntes fotoanódicas e fotocatólicas, típicas de fotoeletrodos semicondutores de tipo  $n$  e  $p$ , respectivamente. Foram obtidas correntes fotoanódicas de 0,056, 0,074, 0,140 e 0,185  $\text{mA cm}^{-2}$  para os fotoeletrodos W0, W1, W2 e W3 a 1,23 V vs. ERH (Figura 4.5a), respectivamente. Além disso, os fotoeletrodos W0, W1, W2 e W3 produziram correntes fotocatólicas de -0,091, -0,123, -0,189 e -0,280  $\text{mA cm}^{-2}$  a 0 V vs. ERH (Figura 4.5a).

Demonstrou-se que este comportamento bifuncional é devido à forte camada de inversão de buracos na interface  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , a qual cria uma junção p-n virtual que pode ser ajustada pela dopagem com W (DOS SANTOS *et al.*, 2016a). Assim, foram fabricados fotoeletrodos com alta fotovoltagem interna. As medidas de potencial de circuito aberto (Figura 4.5b) revelaram que os fotoeletrodos W0, W1, W2 e W3 exibem valores de fotovoltagem tão altos quanto 0,76, 1,39, 1,30 e 1,10 V, respectivamente.

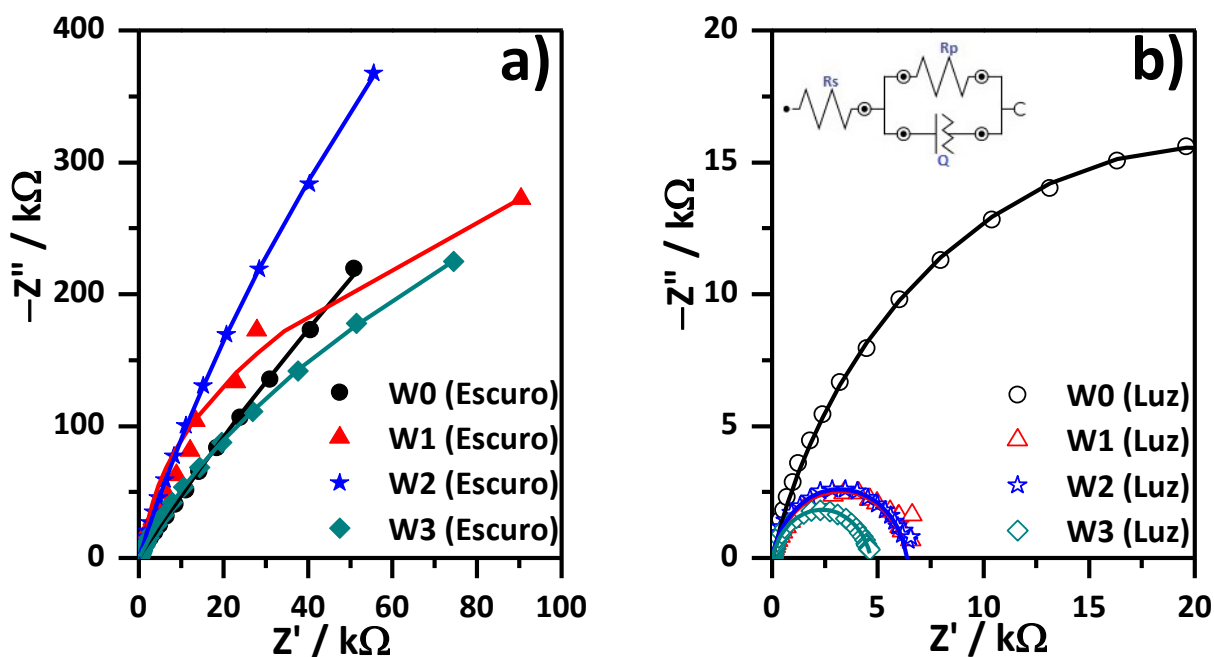
**Figura 4.5 – (a) Curvas de densidade de corrente versus potencial aplicado e (b) Potencial de circuito aberto para os fotoeletrodos W0, W1, W2 e W3.**



A cinética de transferência de cargas nos fotoeletrodos foi estudada por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Utilizou-se um circuito equivalente de Randle composto da resistência em série do circuito ( $R_s$ ), elemento de fase da capacitância na interface semiconductor–eletrólito ( $Q_1$ ) e a resistência na transferência de cargas através da interface semiconductor–eletrólito ( $R_p$ ), dados obtidos entre o intervalo de frequência 100 mHz–10 kHz (Figura 4.6).

Os resultados mostraram que as resistências de transferência de cargas ( $R_p$ ) sob iluminação de luz branca (Figura 4.6b) foram significativamente menores do que aquelas obtidas no escuro (Figura 4.6a), que é devido à maior condutividade de elétrons dos fotoeletrodos quando irradiados. Além disso, a  $R_p$  através da interface fotoeletrodo-eletrólito foi significativamente reduzida nos filmes dopados com W. Os valores ajustados de  $R_p$  para os fotoeletrodos W0, W1, W2 e W3 sob irradiação foram 41,6, 6,4, 6,4 e 4,6 k $\Omega$ , respectivamente. No escuro, os valores de  $R_p$  para os fotoeletrodos W0, W1, W2 e W3 foram consideravelmente maiores (7400, 900, 6900 e 1500 k $\Omega$ , respectivamente).

**Figura 4.6 – Espectros de impedância eletroquímica dos fotoeletrodos W0, W1, W2 e W3 a 1,23 V vs. ERH (a) no escuro e (b) sob iluminação.**



As parcelas de Mott-Schottky (Figura 4.7) apresentaram linhas retas com declives positivos, sugerindo que ambos  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  se comportam como semicondutores de tipo- $n$ . Além disso, pode-se ver que, o aumento observado para a fotocorrente gerada pela dopagem com W é atribuída à maior condutividade, principalmente a partir de  $\sim 0,9$  V vs. ERH (Figura

4.7), onde ocorre uma inversão de polaridade em  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (tornando-se virtualmente um semiconductor tipo-*p*) culminando na formação de uma camada de inversão formada pela acumulação de buracos na interface da heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , neste caso provocaria um tempo de separação de cargas mais longo, devido a uma possível ampliação no comprimento da difusão (distância média percorrida pelos portadores de carga em movimento no material) de elétrons e buracos.

Com base nos valores estimados para o potencial de *flat band* e *band gap* óptico, os diagramas de energia (Figura 4.8) para fotoeletrodos foram construídos. Observa-se que a energia da banda de condução (EBC) de  $\text{BiVO}_4$  é mais negativa que a banda correspondente para  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Isto sugere que a transferência de elétrons da banda de condução de  $\text{BiVO}_4$  para a banda de condução  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , é termodinamicamente favorável. Então, quando os fotoeletrodos são irradiados com luz branca, são gerados elétrons excitados na banda de condução de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Os elétrons fotogerados em  $\text{BiVO}_4$  são transferidos para a banda de condução de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  devido à diferença de potencial na interface semicondutora. Em seguida, os elétrons excitados migram para a banda de condução de  $\text{SnO}_2$  e são posteriormente coletados pelo substrato condutor FTO. Por outro lado, os buracos fotogerados na banda de valência (BV) de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  migram para a interface eletrodo/eletrólito para oxidar a água e produzir  $\text{O}_2$ .

**Figura 4.7 – Mott–Schottky a 100Hz:  $V_{fb}$  e  $N_D$ .**

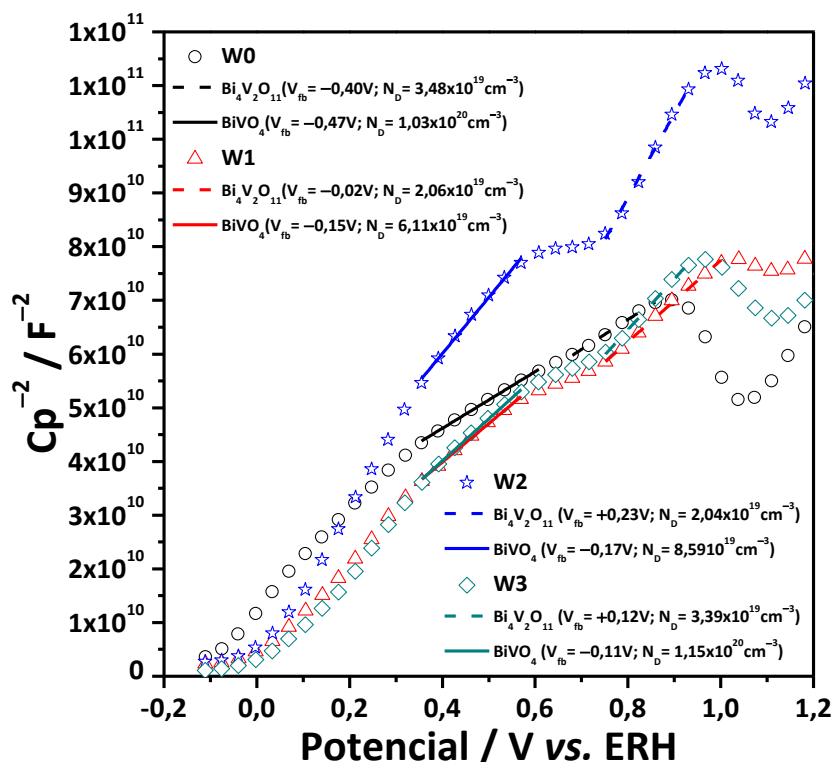
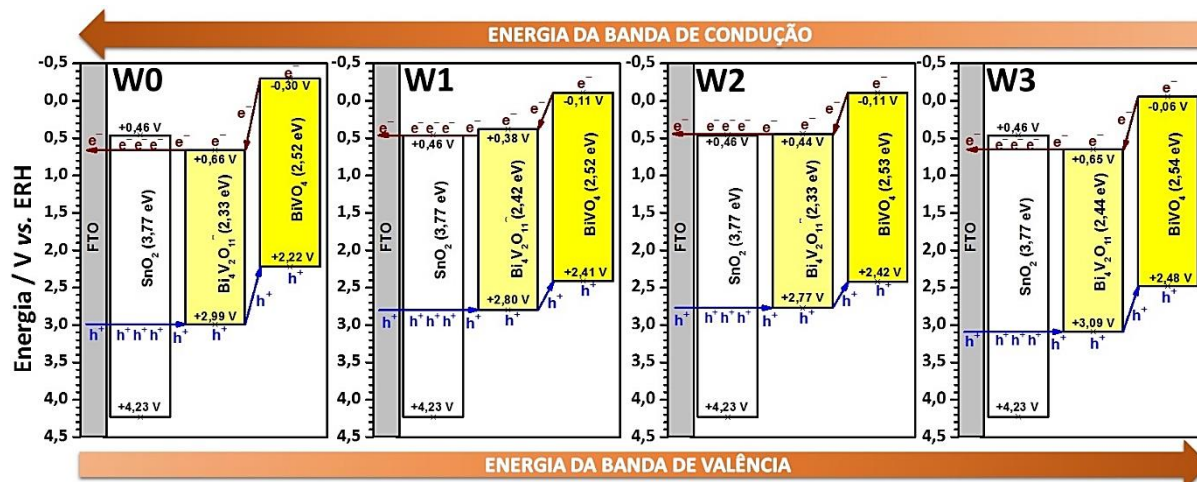


Figura 4.8 – Diagrama de energia potencial para os fotoeletrodos W0, W1, W2 e W3.

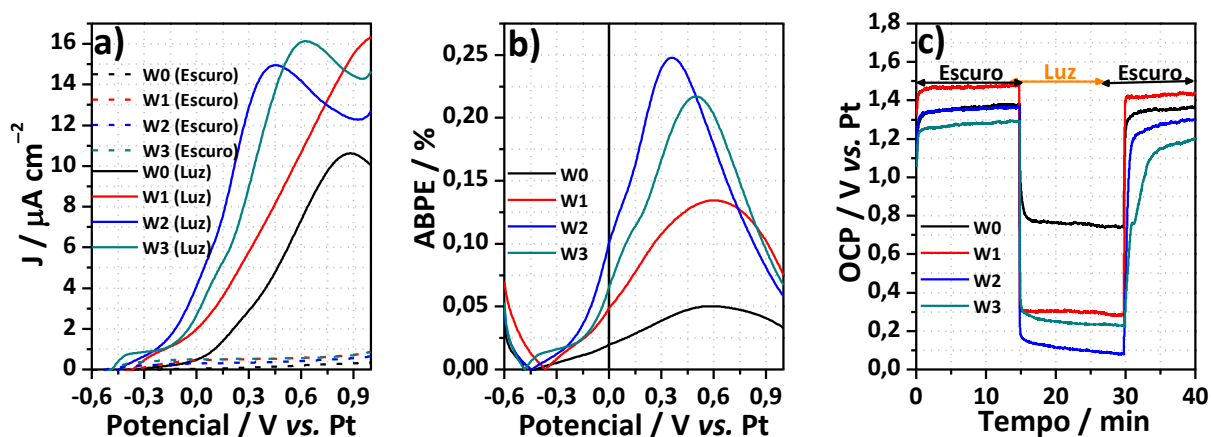


O comportamento fotoanódico e fotocatódico, a alta fotovoltagem e a cinética de transferência de cargas relativamente alta, indica que estes fotoeletrodos são bastante atraentes para serem testados como fotoanodo e fotocátodo em PEC's para a clivagem da água.

#### 4.3.3 Fotocélulas para clivagem da água em $H_2$ e $O_2$

O desempenho dos fotoeletrodos foi também investigado para a clivagem fotoeletroquímica da água sob irradiação de luz branca em uma célula PEC com dois eletrodos em pH 6,6 (eletrólito  $Na_2SO_4$  0,5 M) utilizando Pt como contra-eletrodo (Figura 4.9).

Figura 4.9 – (a) Gráfico J–V, (b) ABPE e (c) Medidas de OCP para os fotoeletrodos W0, W1, W2 e W3 versus Pt.



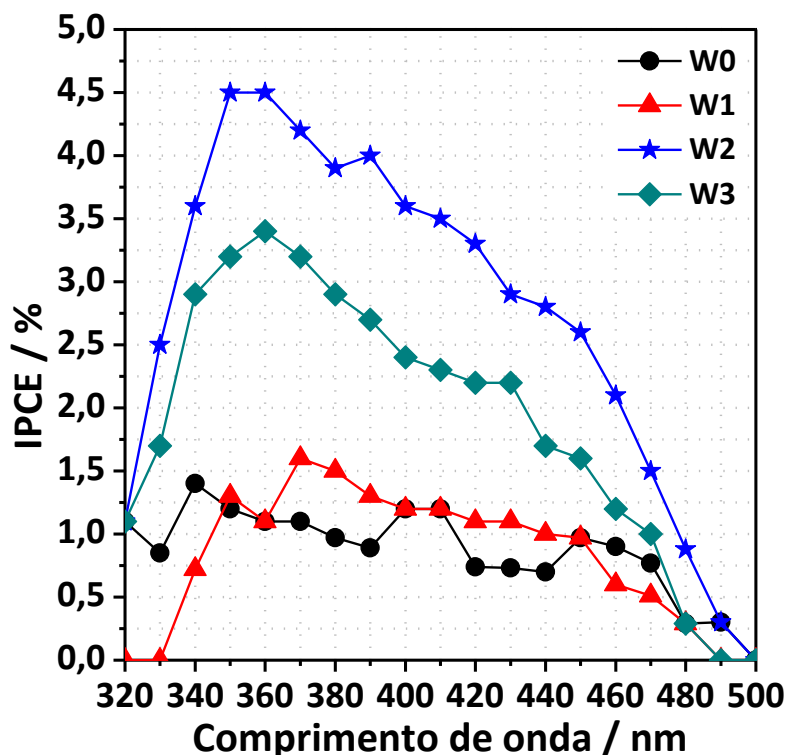
As curvas J–V (Figura 4.9a) mostraram que a 0 V vs. Pt, as densidades de fotocorrente para as células W0, W1, W2 e W3 foram respectivamente de 0,48, 1,97, 4,06 e



$2,65 \mu\text{A cm}^{-2}$ . As eficiências para conversão de luz das células PEC W0, W1, W2 e W3 foram 0,01, 0,05, 0,10 e 0,07% a 0 V *vs.* Pt, respectivamente (Figura 4.9b). A maior eficiência de ABPE de 0,25% foi conseguida com a célula W2 a 0,36 V *vs.* Pt (Figura 4.9b). Vale ressaltar que a célula W2 também produziu a maior fotovoltagem de 1,29 V (Figura 4.9c), enquanto que a fotovoltagem gerada pelas células W0, W1 e W3 foi de 0,63, 1,19 e 1,06 V, respectivamente.

Os espectros de eficiência na conversão do fóton incidente para corrente elétrica (IPCE) em uma célula com configuração de dois eletrodos para as heterojunções W0, W1, W2 e W3, com iluminação no lado frontal com o potencial de 0 V<sub>Pt</sub> (Figura 4.10) mostraram um aumento constante de 500 a 350 nm. O IPCE para o filme W0 atingiu eficiência máxima de 1,4–1,2% entre 350–360 nm, para o filme W1 a eficiência atingida foi de 1,6–1,5% entre 370–380 nm, para o filme W2 atingiu o ponto máximo de eficiência na região do espectro ultravioleta de 4,5% a 350–360 nm, e para o filme W3 a eficiência máxima atingida foi de 3,2–3,4% entre 350–370 nm. Por outro lado, na região do espectro visível, a eficiência IPCE para os filmes W0, W1 e W3 foram significativamente menores em relação ao W2, atingindo respectivamente 1,0, 1,0, 1,6 e 2,6% a 450 nm a 0 V<sub>Pt</sub>.

**Figura 4.10 – Espectros IPCE para os fotoeletrodos W0, W1, W2 e W3 *versus* Pt.**



Para tornar a célula PEC mais atrativa, o eletrodo de Pt (metal caro e nobre) foi substituído por fotocátodos baseados em  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (constituído por elementos mais abundantes na Terra). Assim, foram construídas doze células PEC e testadas utilizando os fotoeletrodos W0, W1, W2 ou W3 como fotoanodo e fotocátodo em um modo de iluminação paralela. As células PEC investigadas neste trabalho estão resumidas na Tabela 4.1. As curvas J–V correspondentes, os gráficos ABPE e as medidas OCP estão apresentados, respectivamente, nas Figuras 4.11, 4.12 e 4.13.

**Figura 4.11 – Gráficos J–V das PEC's: V vs. (a) W0, (b) W1, (c) W2 e (d) W3.**

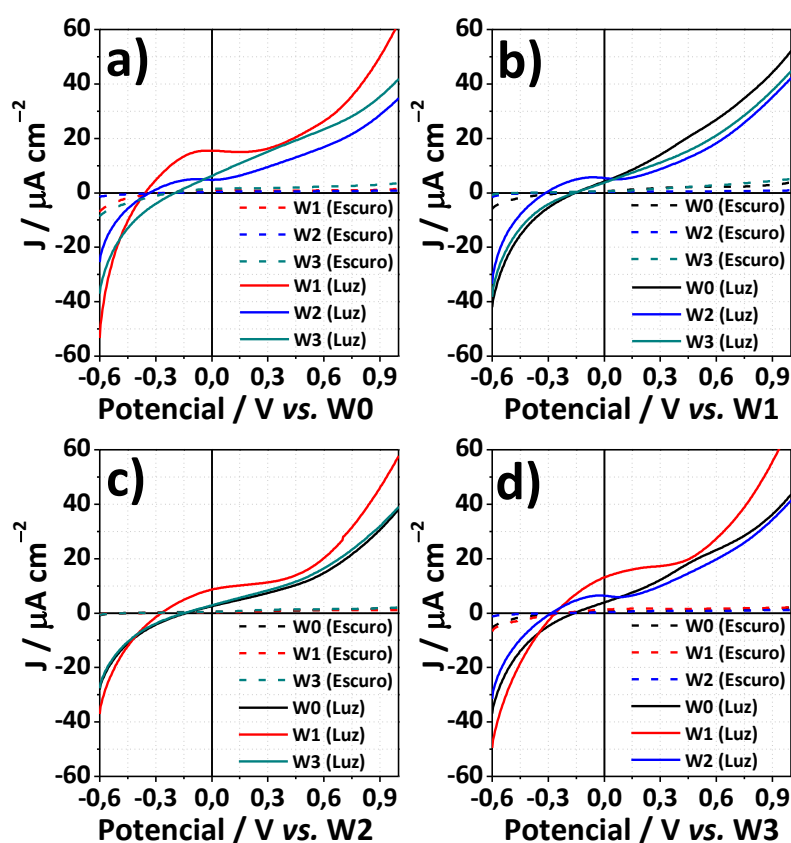


Figura 4.12 – ABPE das PEC's: V vs. (a) W0, (b) W1, (c) W2 e (d) W3.

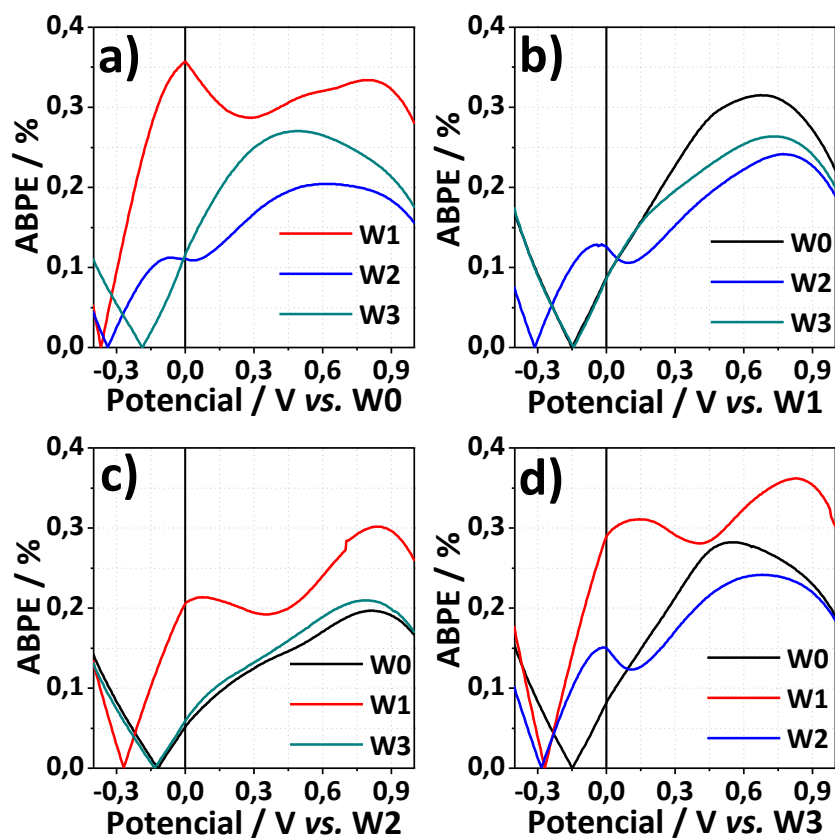
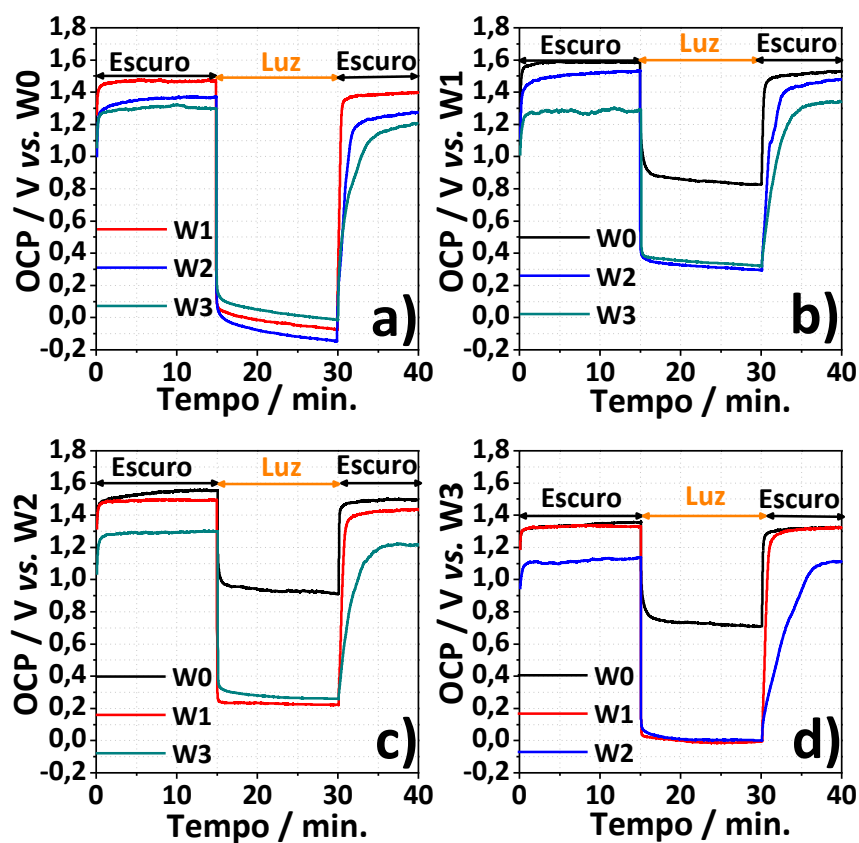


Figura 4.13 – OCP das PEC's: V vs. (a) W0, (b) W1, (c) W2 e (d) W3.



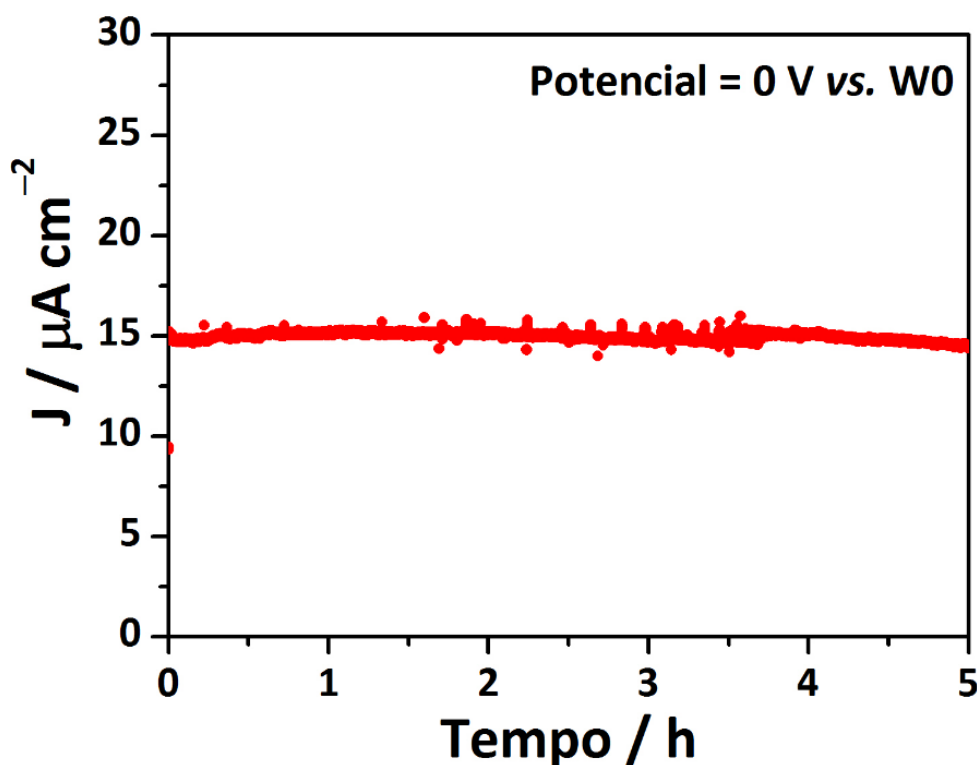
**Tabela 4.1 – PEC's baseadas em fotoeletrodos W0, W1, W2 e W3.**

PEC	Fotoanodo	Fotocatodo	Fotovoltagem/V	Eficiência da célula PEC a 0 V vs. CE/%
PEC-1	W1	W0	1,54	0,36
PEC-2	W2	W0	1,52	0,11
PEC-3	W3	W0	1,31	0,12
PEC-4	W0	W1	0,76	0,09
PEC-5	W2	W1	1,24	0,13
PEC-6	W3	W1	0,96	0,09
PEC-7	W0	W2	0,64	0,05
PEC-8	W1	W2	1,27	0,07
PEC-9	W3	W2	1,04	0,21
PEC-10	W0	W3	0,65	0,09
PEC-11	W1	W3	1,33	0,30
PEC-12	W2	W3	1,13	0,15

CE = contra-eletrodo

Nesta configuração de célula, o W0 foi identificado como o melhor fotocatodo, e W1 foi o fotoanodo superior neste tipo de configuração de PEC's. Os resultados indicaram que a célula PEC-1 (fotoanodo W1 e fotocatodo W0) produziu a maior fotovoltagem de 1,54 V e a eficiência ABPE a 0 V vs. W0 de 0,36%, sugerindo que a fotovoltagem elevada gerada pela célula PEC-1 pode promover a clivagem da água sob luz visível. Além disso, a célula PEC-1 produziu uma fotocorrente estável de  $\sim 15 \mu\text{A cm}^{-2}$  sob iluminação de luz branca ( $\lambda > 450 \text{ nm}$ ,  $5 \text{ mW cm}^{-2}$ ) sem uma diminuição notável na reação durante 5 h (Figura 4.14). A célula PEC-1 foi aproximadamente 36, 7, 4 e 5 vezes mais eficiente do que as células PEC formadas por W0, W1, W2 e W3 vs. Pt, respectivamente.

Figura 4.14 – Teste de estabilidade da célula PEC-1.



Avaliando os resultados obtidos, admite-se que, a força exercida pela maior quantidade de elétrons fotogerados pelo fotoeletrodo dopado com W (demonstrou um tempo maior em que as cargas de  $e^-$  e  $h^+$  ficam separadas, devido a inserção de transportadores de carga, como evidenciado por Mott-Schottky na Figura 4.7) faz com que estes caminhem pelo circuito da PEC em direção ao eletrodo de menor geração de elétrons fotogerados, aqui neste caso se destaca o fotoeletrodo W0 (tempo menor em que as cargas de  $e^-$  e  $h^+$  ficam separadas), o qual atuará como o fotocátodo.

#### 4.3.4 Desempenho de fotocélulas p/n para a clivagem da água

A discussão que se segue refere-se apenas a células PEC constituídas por um fotoanodo e um fotocátodo sem utilização de componentes fotovoltaicos ou eletrolisadores. A Tabela 4.2 mostra o estado da arte de várias células PEC para clivagem da água. As células PEC formadas pelo fotoanodo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tipo- $n$  e fotocátodo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tipo- $p$  exibem eficiência STH na faixa de 0,05 – 0,11% (LEYGRAF *et al.*, 1982; INGLER Jr e KHAN, 2006). HISATOMI *et al.* (2015) relataram que uma célula PEC fabricada usando fotoanodo  $\text{BaTaO}_2\text{N}$  e fotocátodo  $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x\text{S}_5\text{O}_5$  acoplado com Co e Pt como catalisadores REO e REH respectivamente, proporcionam uma eficiência de 0,1% a pH 11. A célula constituída por  $\text{WO}_3$  tipo- $n$  e  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}_x$  tipo- $p$  produziu uma eficiência de 0,11%. As células PEC formadas por

fotoeletrodos que consistem em fotoanodos de  $\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{ZnS}/\text{IrO}_x$  e fotocatodo  $\text{NiS}/\text{ZnS}/\text{CdSe}/\text{NiO}$  produziram uma eficiência de apenas 0,17%, mesmo usando  $\text{IrO}_x$  um catalisador REO de alto custo (YANG *et al.*, 2014). A combinação de  $\text{SrTiO}_3$  com o fotocatodo  $\text{CdTe}$  gerou uma eficiência de 0,18% em eletrólito  $\text{NaOH}$  1 M (OHASHI *et al.*, 1977). A célula formada pelo fotoanodo  $\text{TiO}_2$ /fotocatodo  $\text{CuTiO}$  mostrou uma eficiência de 0,30%. Em comparação com todas estas células PEC à base de óxidos metálicos, a PEC-1 (Tabela 4.1) exibiu a maior eficiência de 0,36% sem usar catalisadores para REO e REH. A PEC-1 também foi comparável à eficiência de 0,38% relatada para a célula PEC composta do fotoanodo  $\text{ZnO}/\text{CdS}$  e fotocatodo  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}_2\text{S}$  (BAI e ZHANG, 2017). Recentemente, Borno *et al.* (2014) demonstraram uma célula PEC com 0,50% de eficiência utilizando  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$  como fotoanodo e fotocatodo, e  $\text{CoPi}$  e  $\text{RuO}_x$  como catalisadores REO e REH, respectivamente.  $\text{C-TiO}_2/\text{C-WO}_3$  tipo-*p* também têm uma eficiência de 0,5%. No entanto, a célula PEC foi ativa sob eletrólito  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 M, mas podendo ocorrer a corrosão dos fotoeletrodos. As células PEC com fotocatodos não óxidos tais como  $\text{Pt}/\text{CdS}/\text{CuGa}_3\text{Se}_5/(\text{Ag,Cu})\text{GaSe}_2$  (KIM *et al.*, 2016) e  $\text{GaP}$  (OHASHI *et al.*, 1977) mostraram eficiências de 0,67%. No entanto, estas células PEC são formadas por metais nobres como  $\text{Pt}$  e elementos menos abundantes tais como  $\text{Ga}$  e  $\text{Se}$ .

**Tabela 4.2 – Células PEC para a clivagem da água.**

Fotoanodo	Fotocatodo	Eletrólito	$\eta$ (0V vs. CE/%)	Referência
Si-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Mg-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 M	0,05	LEYGRAF <i>et al.</i> (1982)
$\text{BaTaO}_2\text{N}/\text{Co}$	$\text{La}_5\text{Ti}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_x\text{S}_5\text{O}_7/\text{Pt}$	0.1 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (pH ajustado para 11 com $\text{NaOH}$ )	0,10	HISATOMI <i>et al.</i> (2015)
$\text{WO}_3$	$\text{Cu}_2\text{O}/\text{NiO}_x$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,1 M (pH 6)	0,11	LIN <i>et al.</i> (2012)
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Zn-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,1 M	0,11	INGLER Jr e KHAN (2006)
$\text{TiO}_2/\text{CdS}/\text{ZnS}/\text{IrO}_x$	$\text{NiS}/\text{ZnS}/\text{CdSe}/\text{NiO}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5 M	0,17	YANG <i>et al.</i> (2014)
$\text{SrTiO}_3$	$\text{CdTe}$	$\text{NaOH}$ 1 M	0,18	OHASHI <i>et al.</i> (1977)

TiO <sub>2</sub>	CuTiO	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 0,1 M	0,30	MOR <i>et al.</i> (2008)
<b>1%W– BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub></b>	<b>BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M</b>	<b>0,36</b>	<b>Este trabalho</b>
ZnO/CdS	Cu <sub>2</sub> O/Cu <sub>2</sub> S	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M	0,38	BAI e ZHANG (2017)
BiVO <sub>4</sub> /CoPi	Cu <sub>2</sub> O/RuO <sub>x</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M/0,09 M KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 0.01 M K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> (pH ajustado para 6 com NaOH)	0,50	BORNOZ <i>et al.</i> (2014)
C–TiO <sub>2</sub>	C–WO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 3 M	0,50	SHABAN e KHAN (2008)
Mo– BiVO <sub>4</sub> /FeOOH/NiO OH	Pt/CdS/CuGa <sub>3</sub> Se <sub>5</sub> /( Ag,Cu)GaSe <sub>2</sub>	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,67	KIM <i>et al.</i> (2016)
SrTiO <sub>3</sub>	GaP	NaOH 1 M	0,67	OHASHI <i>et al.</i> (1977)

#### 4.4 Considerações finais

Neste trabalho, fabricamos os fotoeletrodos BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> não dopados e dopados com W com alta fotovoltagem de saída devido a uma camada de inversão de buracos na interface dos semicondutores. Os fotoeletrodos exibiram um comportamento fotoanódico e fotocátodico sob iluminação, o que foi útil para projetar todos os dispositivos PEC à base de óxido metálico. Obteve-se a melhor combinação de fotoeletrodo ligando em paralelo o fotoanodo BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> dopado com 1% em massa de W ao fotocátodo BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> não dopado. Esta célula PEC robusta gerou uma alta fotovoltagem de 1,54 V, o que foi suficiente para conduzir a clivagem da água perto do pH neutro com uma eficiência de 0,36% sem a utilização de células solares e catalisadores REO/REH. Devido à alta fotovoltagem gerada pelos fotoeletrodos BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>, espera-se que este estudo possa contribuir para a concepção de dispositivos PEC p/n mais eficientes e sem o auxílio de células solares para a clivagem da água.

#### 4.5 Referências

ABDI, Fatwa F. *et al.* Efficient solar water splitting by enhanced charge separation in a bismuth vanadate–silicon tandem photoelectrode. **Nature communications**, v. 4, art. n. 2195, 2013.

BAI, Zhiming; ZHANG, Yinghua. A  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}_2\text{S}-\text{ZnO}/\text{CdS}$  tandem photoelectrochemical cell for self-driven solar water splitting. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 698, p. 133–140, 2017.

BIGNOZZI, Carlo Alberto *et al.* Nanostructured photoelectrodes based on  $\text{WO}_3$ : applications to photooxidation of aqueous electrolytes. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 6, p. 2228–2246, 2013.

BORNOZ, Pauline *et al.* A bismuth vanadate–cuprous oxide tandem cell for overall solar water splitting. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 30, p. 16959–16966, 2014.

BRILLET, Jeremie *et al.* Highly efficient water splitting by a dual-absorber tandem cell. **Nature Photonics**, v. 6, n. 12, p. 824–828, 2012.

CHEN, Zhebo *et al.* Accelerating materials development for photoelectrochemical hydrogen production: Standards for methods, definitions, and reporting protocols. **Journal of Materials Research**, v. 25, n. 1, p. 3–16, 2010.

DE JONGH, Petra E.; VANMAEKELBERGH, Daniel; KELLY, John J.  $\text{Cu}_2\text{O}$ : a catalyst for the photochemical decomposition of water?. **Chemical Communications**, n. 12, p. 1069–1070, 1999.

DOS SANTOS, Wayler S. *et al.* A hole inversion layer at the  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  interface produces a high tunable photovoltage for water splitting. **Scientific Reports**, v. 6, art. n. 31406, 2016a.

DOS SANTOS, Wayler S. *et al.* Photoelectrochemical water oxidation over fibrous and sponge-like  $\text{BiVO}_4/\beta\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  photoanodes fabricated by spray pyrolysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 182, p. 247–256, 2016b.



DUAN, Lele *et al.* Visible light-driven water oxidation—from molecular catalysts to photoelectrochemical cells. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 9, p. 3296–3313, 2011.

DUBALE, Amare Aregahegn *et al.* Heterostructured Cu<sub>2</sub>O/CuO decorated with nickel as a highly efficient photocathode for photoelectrochemical water reduction. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, n. 23, p. 12482–12499, 2015.

GAN, Jiayong; LU, Xihong; TONG, Yexiang. Towards highly efficient photoanodes: boosting sunlight-driven semiconductor nanomaterials for water oxidation. **Nanoscale**, v. 6, n. 13, p. 7142–7164, 2014.

GRÄTZEL, Michael. Photoelectrochemical cells. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 338–344, 2001.

HISATOMI, Takashi *et al.* La<sub>5</sub>Ti<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>S<sub>5</sub>O<sub>7</sub> photocathodes operating at positive potentials during photoelectrochemical hydrogen evolution under irradiation of up to 710 nm. **Energy & Environmental Science**, v. 8, n. 11, p. 3354–3362, 2015.

INGLER Jr, William B.; KHAN, Shahed U. M. A Self-Driven p/n-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tandem Photoelectrochemical Cell for Water Splitting. **Electrochemical and solid-state letters**, v. 9, n. 4, p. G144–G146, 2006.

JANG, Youn Jeong *et al.* Tree branch-shaped cupric oxide for highly effective photoelectrochemical water reduction. **Nanoscale**, v. 7, n. 17, p. 7624–7631, 2015.

KIM, Jin Hyun *et al.* Overall photoelectrochemical water splitting using tandem cell under simulated sunlight. **ChemSusChem**, v. 9, n. 1, p. 61–66, 2016.

LEYGRAF, C. H.; HENDEWERK, M.; SOMORJAI, Gabor A. Photocatalytic production of hydrogen from water by a p- and n-type polycrystalline iron oxide assembly. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n. 23, p. 4484–4485, 1982.

LI, Changli; LI, Yanbo; DELAUNAY, Jean–Jacques. A novel method to synthesize highly photoactive Cu<sub>2</sub>O microcrystalline films for use in photoelectrochemical cells. **ACS applied materials & interfaces**, v. 6, n. 1, p. 480–486, 2014.

LI, Jiangtian; WU, Nianqiang. Semiconductor–based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review. **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 3, p. 1360–1384, 2015.

LI, Zhaosheng *et al.* Photoelectrochemical cells for solar hydrogen production: current state of promising photoelectrodes, methods to improve their properties, and outlook. **Energy & Environmental Science**, v. 6, n. 2, p. 347–370, 2013.

LIN, Chia–Yu *et al.* Cu<sub>2</sub>O|NiO<sub>x</sub> nanocomposite as an inexpensive photocathode in photoelectrochemical water splitting. **Chemical Science**, v. 3, n. 12, p. 3482–3487, 2012.

MCKONE, James R.; LEWIS, Nathan S.; GRAY, Harry B. Will solar–driven water–splitting devices see the light of day?. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 1, p. 407–414, 2014.

MOR, Gopal K. *et al.* p–Type Cu–Ti–O nanotube arrays and their use in self–biased heterojunction photoelectrochemical diodes for hydrogen generation. **Nano Letters**, v. 8, n. 7, p. 1906–1911, 2008.

MORALES–GUIO, Carlos G. *et al.* Photoelectrochemical Hydrogen Production in Alkaline Solutions Using Cu<sub>2</sub>O Coated with Earth–Abundant Hydrogen Evolution Catalysts. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 54, n. 2, p. 664–667, 2015.

NASIR, Mohd *et al.* Metal oxide BiVO<sub>4</sub> as photoelectrode in photoelectrochemical solar water oxidation. **Solid State Phenomena**, v. 253, p. 41–58, 2016.

OHASHI, K.; MCCANN, J.; BOCKRIS, J. O'M. Stable photoelectrochemical cells for the splitting of water. **Nature**, v. 266, n. 5603, p. 610–611, 1977.

PARACCHINO, Adriana *et al.* Highly active oxide photocathode for photoelectrochemical water reduction. **Nature materials**, v. 10, n. 6, p. 456–461, 2011.

PARK, Yiseul; MCDONALD, Kenneth J.; CHOI, Kyoung-Shin. Progress in bismuth vanadate photoanodes for use in solar water oxidation. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 6, p. 2321–2337, 2013.

PEERAKIATKHAJOHN, Piangjai *et al.* Review of recent progress in unassisted photoelectrochemical water splitting: from material modification to configuration design. **Journal of Photonics for Energy**, v. 7, n. 1, p. 012006-1 – 012006-21, 2017.

PRÉVOT, Mathieu S.; SIVULA, Kevin. Photoelectrochemical tandem cells for solar water splitting. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 35, p. 17879–17893, 2013.

SHABAN, Yasser A.; KHAN, Shahed U. M. A Self-Driven CM-p-WO<sub>3</sub>/CM-n-TiO<sub>2</sub> Photoelectrochemical Cell for Water Splitting. **48th State-of-the-art Program on Compound Semiconductors (SOTAPOCS 48) and the ZnO, InZnO, and InGaO Related Materials and Devices for Electronic and Photonic Applications – 213th ECS Meeting Phoenix, AZ**, p. 65–72, 2008.

SHEN, Shaohua *et al.* Hematite heterostructures for photoelectrochemical water splitting: rational materials design and charge carrier dynamics. **Energy & Environmental Science**, v. 9, n. 9, p. 2744–2775, 2016.

SIVULA, Kevin; LE FORMAL, Florian; GRÄTZEL, Michael. Solar water splitting: progress using hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) photoelectrodes. **ChemSusChem**, v. 4, n. 4, p. 432–449, 2011.

SWIERK, John R.; MALLOUK, Thomas E. Design and development of photoanodes for water-splitting dye-sensitized photoelectrochemical cells. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 6, p. 2357–2387, 2013.

WALTER, Michael G. *et al.* Solar water splitting cells. **Chemical reviews**, v. 110, n. 11, p. 6446–6473, 2010.

YANG, Hong Bin *et al.* Stable quantum dot photoelectrolysis cell for unassisted visible light solar water splitting. **ACS nano**, v. 8, n. 10, p. 10403–10413, 2014.

ZHANG, Kan *et al.* Water Splitting Progress in Tandem Devices: Moving Photolysis beyond Electrolysis. **Advanced Energy Materials**, v. 6, n. 15, 2016.

ZHANG, Zhonghai; WANG, Peng. Highly stable copper oxide composite as an effective photocathode for water splitting via a facile electrochemical synthesis strategy. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 2456–2464, 2012.

ZHU, Tao; CHONG, Meng Nan; CHAN, Eng Seng. Nanostructured tungsten trioxide thin films synthesized for photoelectrocatalytic water oxidation: a review. **ChemSusChem**, v. 7, n. 11, p. 2974–2997, 2014.

## 5 OTIMIZAÇÃO DE UM FOTOELETRODO $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ DOPADO COM TUNGSTÊNIO PARA CONVERSÃO DE ENERGIA POR MEIO DA REFORMA FOTOELETROQUÍMICA DE GLICERINA BRUTA E VINHAÇA SIMULTANEAMENTE COM A CLIVAGEM DA ÁGUA

**RESUMO** – A oxidação fotoeletroquímica simultânea da água e fotodegradação de resíduos líquidos, tais como, glicerina bruta e vinhaça vem sendo um processo sustentável para conversão de energia e produção de  $\text{H}_2$  verde. Neste estudo, foi otimizado um fotoeletrodo  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  dopado com 2% em massa de W, onde notamos que para formação de uma camada de inversão de buracos na interface semicondutora a fim de melhorar a fotoatividade foi evidenciada no filme mais denso. Com a substituição do eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  por NaAc, ocorreu o crescimento acentuado da corrente fotogerada. Além disso, ocorreu o aumento na densidade de corrente à medida que se adicionou glicerina e vinhaça à solução NaAc 0,5 M, e em particular com polarização anódica positiva, destacando-se a solução contendo 20 %v/v de vinhaça onde obteve-se a menor resistência na transferência de cargas na interface eletrodo/eletrólito sob iluminação, aumentando a eficiência na conversão de energia em aproximadamente 100% com relação à solução NaAc 0,5 M pura. Este resultado indica que a glicerina e a vinhaça desempenham um papel importante no processo de foto-oxidação acionado por buracos e atuando como agentes de sacrifício eficazes no sequestro de buracos para evitar a recombinação dos pares de elétron–buraco.

**PALAVRAS CHAVE:** Oxidação da água. Fotodegradação de glicerina e vinhaça. Conversão sustentável de energia. Produção de  $\text{H}_2$  verde.

**ABSTRACT** – The simultaneous photoelectrochemical oxidation of water and photodegradation of liquids residues, such as crude glycerin and vinasse, has been a sustainable process for energy conversion and green  $\text{H}_2$  production. In this study, a photoelectrode  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  doped with 2% by mass of W was optimized, in order to improve the photoactivity, it was evidenced in the denser film to form a layer of inversion of holes in the semiconductor interface. With the replacement of the  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  electrolyte by NaAc, the photogenerated current increased. In addition, the increase in current density occurred as glycerol and vinasse were added to the 0.5 M solution, and in particular with positive anodic polarization, and the solution containing 20 %v/v of vinasse where it obtained the lower resistance in charge transfer at the electrode/electrolyte interface under illumination, increasing the energy conversion efficiency by approximately 100% relative to the pure 0.5 M NaAc solution. This result indicates that glycerol and vinasse play an important role in the process of photo-oxidation driven by holes and acting as effective sacrificial agents in the sequestration of holes to avoid the recombination of the electron-hole pairs.

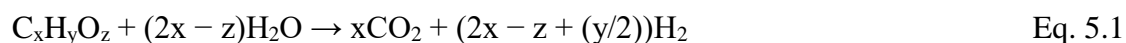
**KEYWORDS:** Water Oxidation. Photodegradation of crude glycerol and vinasse. Sustainable energy conversion. Production of green  $\text{H}_2$ .

## 5.1 Introdução

A reforma fotoeletroquímica é um processo fotocatalítico verde e altamente sustentável, e com duplo benefício ambiental. O primeiro benefício trata do consumo dos resíduos industriais dissolvidos em águas residuais, tais como, os da cadeia produtiva dos biocombustíveis (glicerina e vinhaça) através da degradação fotocatalítica feita por células fotoeletroquímicas (PEC's), ocorrendo paralelamente com a clivagem da água, e o segundo benefício é com relação à conversão da radiação solar incidente para formas úteis de energia, como eletricidade e hidrogênio verde.

Sabe-se que é mais fácil oxidar fotoeletroquimicamente uma substância orgânica e produzir hidrogênio do que promover a oxidação da água. Uma das vantagens de usar fotocatalisadores de óxidos semicondutores é que eles não são seletivos. Qualquer substância orgânica é um alvo potencial para a fotodegradação (ANTONIADOU e LIANOS, 2010).

Além de álcoois de cadeia pequena e glicerina, outros polióis, açúcares, ácidos orgânicos, aldeídos e cetonas também têm sido uma excelente escolha, devido ao maior rendimento para produção de hidrogênio e por serem derivados da biomassa, portanto, disponíveis e renováveis (ANTONIADOU e LIANOS, 2009b; ASHOKKUMAR, 1998; CANTERINO *et al.*, 2009; CORONADO *et al.*, 2003; HERRMANN *et al.*, 1984; KONARIDES *et al.*, 2008; LI *et al.*, 2004; LI e HANEDA, 2003; NADA *et al.*, 2005). A reação global para a fotodecomposição e mineralização de compostos orgânicos ou resíduos derivados da biomassa ( $C_xH_yO_z$ ) em meio aquoso e produção de  $H_2$  é dada pela seguinte reação (Eq 5.1) (PATSOURA *et al.*, 2007):



Neste esquema, um número relativamente grande de elétrons devem ser conduzidos através do circuito externo para reduzir os íons  $H^+$  provenientes da oxidação dos compostos orgânicos e/ ou água e produzir hidrogênio molecular. No caso dos semicondutores não-óxidos, o agente de sacrifício é raramente um material orgânico (ANTONIADOU e LIANOS, 2009a; STRATAKI *et al.*, 2010). Na maioria dos casos, materiais inorgânicos têm sido utilizados (LIANOS, 2011).

Como uma alternativa de baixo custo em relação aos fotoeletrodos convencionais para degradação fotocatalítica e sem o auxílio de componentes fotovoltaicos ou eletrolisadores, utilizou-se um fotoeletrodo formado por uma heterojunção  $BiVO_4/Bi_4V_2O_{11}$  dopado com 2%

em massa de W, o qual é relatado por produzir uma elevada fotovoltagem. Como apresentado no capítulo anterior uma célula PEC com este fotoeletrodo atingiu uma eficiência ABPE (*applied bias photon-to-current efficiency*) de 0,25% a 0,36 V *vs.* Pt, e uma fotovoltagem de 1,29 V *vs.* Pt para a reação de clivagem da água. Uma fotovoltagem elevada pode promover e melhorar a separação de cargas nos fotoeletrodos, e dessa forma aumentar a fotocorrente produzida.

Neste trabalho utilizou-se como agente de sacrifício orgânico, a glicerina residual obtida através da síntese de biodiesel a partir do óleo de macaúba efetuada por MACEDO *et al.*, (2016). E também, a vinhaça residual, a qual foi coletada na DASA (Destilaria de álcool de Serra dos Aimorés) em 24/09/2016, foram feitas algumas análises através do laboratório da Copasa: Oxigênio dissolvido = 2,5 mg/L; pH = 3,82 (ácido); Condutividade elétrica: 8,232 mS/cm a 25 °C; DQO = 18560 mg/L.

## 5.2 Materiais e métodos

### 5.2.1 Preparação dos fotoanodos

A heterojunção BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> preparada através do método *Pechini* modificado (DOS SANTOS *et al.*, 2016). Todos os produtos químicos foram utilizados como recebidos sem purificação adicional. Foram dissolvidos 0,0005 moles de metatungstato de amônio e 0,0245 moles de metavanadato de amônio (NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, 99%) em 20 mL de NH<sub>4</sub>OH (24,5%) para se obter a solução "A". Em outro outro recipiente, dissolveu-se 0,025 moles de Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O em 20 mL de CH<sub>3</sub>COOH (99,7%), produzindo a solução "B". Ambas as soluções foram mantidas separadamente sob agitação magnética a 80 °C para obter soluções estáveis e homogêneas. Em seguida, as soluções A e B foram misturadas sob agitação a 80 °C durante 90 min. Subsequentemente, adicionou-se 10 mL de água destilada e 0,05 moles de ácido cítrico à mistura. A solução foi colocada novamente em agitação a 80 °C, adicionando mais 0,05 moles de ácido cítrico e completando o volume final da solução para 100 mL com água destilada, onde ao final de 90 minutos de agitação a solução se torna azul claro. Foi coletado 50 mL desta solução final e diluída em 50 mL de água destilada.

Utilizou-se um substrato de vidro revestido com condutor transparente FTO (10 mm x 30 mm x 2 mm) para a deposição dos filmes. Antes da deposição dos filmes sobre FTO, a superfície do substrato foi limpa em um banho de ultrassom utilizando acetona e etanol durante 15 minutos. Após o procedimento de limpeza, os substratos foram secos em mufla a

100 °C durante 1 h. Em seguida, depositou-se uma camada de passivação de SnO<sub>2</sub> sobre FTO. Resumidamente, dissolveu-se 0,4513 g de SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O em 50 mL de etanol (99,8%) e 2 gotas de CH<sub>3</sub>COOH (99,7%). Esta solução foi depositada utilizando um aerógrafo comercial (bocal de 0,3 mm) diretamente sobre o FTO, o qual estava em uma chapa de aquecimento a 300 °C a uma distância de 20 cm. Os filmes foram subsequentemente calcinados em mufla, seguindo rampa de aquecimento de 10 °C/min até 450 °C permanecendo nesta temperatura por 2 h, para produzir uma camada de SnO<sub>2</sub>.

Em seguida, foram feitos 3 fotoeletrodos distintos, com 1, 2 e 4 (2 + 2) ciclos de deposição por *spray pyrolysis* durante 5 s cada ciclo da solução precursora sobre o FTO passivado com SnO<sub>2</sub> a uma temperatura de 300 °C a uma distância de 20 cm. Os filmes com 1 e 2 ciclos de deposição foram subsequentemente calcinados em mufla seguindo rampa de aquecimento de 10 °C/min até 500 °C permanecendo nesta temperatura durante 5 h para produzir os fotoeletrodos BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> dopado com 2% de tungstênio. Posteriormente, foi utilizado um fotoeletrodo previamente passivado com SnO<sub>2</sub> e contendo 2 ciclos de deposição da solução precursora e tratado em mufla para uma deposição adicional de mais 2 ciclos da solução precursora, e sendo levado novamente para calcinação em mufla seguindo rampa de aquecimento de 10 °C/min até 500 °C permanecendo nesta temperatura durante 5 h, onde foi obtido o fotoeletrodo com 4 ciclos de deposição 2%W/BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>.

### 5.2.2 Preparação do fotocátodo

Utilizou-se um substrato (3 cm de altura x 2 cm de largura) de cobre metálico para a deposição do filme. Antes da deposição dos filmes sobre FTO, a superfície do substrato foi limpa em um banho de ultrassom utilizando acetona e etanol durante 15 minutos. Após o procedimento de limpeza, os substratos foram secos à temperatura ambiente.

Em seguida, foi preparada uma solução de hidróxido de sódio (3,0 M) e acetato de cobre (0,03 M) em água destilada. Em seguida, preparou-se uma solução azul num frasco de vidro de 5 mL misturando 4 mL da solução de NaOH (3,0 M) e 1 mL de solução de acetato de cobre (0,03 M). O substrato de Cu limpo foi, em seguida, imerso dentro da solução, à temperatura ambiente. Após 30 horas, retirou-se a malha de cobre com uma cor vermelha escura da solução, sendo posteriormente lavada com água destilada, e seca ao ar ambiente, obtendo um filme CuO/Cu<sub>2</sub>O (JIN *et al.*, 2016).



### 5.2.3 Caracterização UV-Vis por reflectância difusa

A estrutura eletrônica dos filmes que compõem os fotoeletrodos (fotoanodo W2 otimizado e fotocatodo CuO/Cu<sub>2</sub>O) foi determinada por medidas de reflectância difusa utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu UV 2700). Utilizou-se BaSO<sub>4</sub> como material de referência (transmissão a 100%). As energias de *band gap* direto foram determinadas pela fórmula de Tauc (Eq. 5.2):

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad \text{Eq. 5.2}$$

Onde A = constante,  $h\nu$  = energia luminosa,  $E_g$  = energia de *band gap*,  $\alpha$  = coeficiente de absorção medido.

### 5.2.4 Medidas fotoeletroquímicas

As medidas fotoeletroquímicas de voltametria cíclica foram realizadas com um potenciostato (AUTOLAB Potentiostato–Galvanostato PGSTAT 128N) utilizando uma célula padrão de três eletrodos com um eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3,0M), um fio de platina como contra-eletrodo, um eletrodo de trabalho com área irradiada de 0,2 cm<sup>2</sup>, na parte traseira do fotoeletrodo, e uma taxa de varrimento de 20 mV s<sup>-1</sup>. Também foram feitas medidas um sistema com dois eletrodos (fotoanodo 2%W/BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> com 4 ciclos de deposição como eletrodo de trabalho e fotocatodo CuO/Cu<sub>2</sub>O como contra-eletrodo). Utilizou-se as soluções de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M (pH = 6,6), NaAc 0,5M (pH = 7,7) pura e contendo 1, 10 e 20 %v/v de glicerina (pH = 7,7) e vinhaça (corrigido para pH 7,7 com NaOH 1M). Uma fita de cobre colocada sobre o FTO serviu como contato elétrico durante as medidas fotoeletroquímicas. As curvas de corrente *versus* potencial foram registradas no escuro e sob iluminação na parte traseira do fotoeletrodo com um refletor LED de luz branca (intensidade de luz de 100 mW cm<sup>-2</sup>,  $\lambda > 450$  nm). Para converter o potencial obtido *vs.* Ag/AgCl para ERH, utilizou-se a Eq. 5.3:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{Ag/AgCl}} + 0,059\text{pH} + E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}} \quad \text{Eq. 5.3}$$

$$E^{\circ}_{\text{Ag/AgCl}} (\text{KCl } 3\text{M}) = 0,197 \text{ a } 25^{\circ}\text{C}$$

### 5.2.5 Espectroscopia de impedância eletroquímica

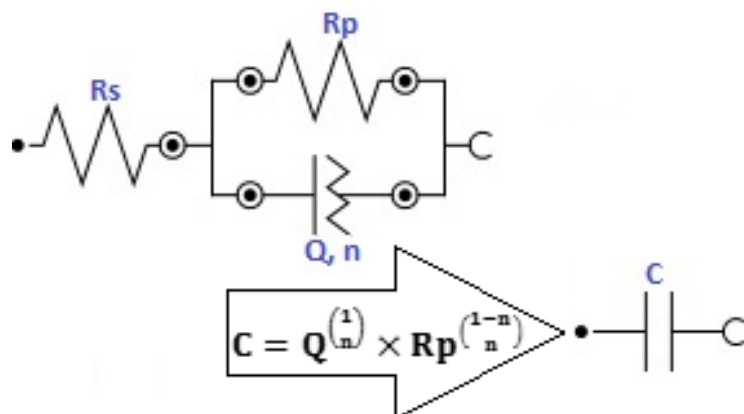
A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada utilizando um potenciostato–galvanostato AUTOLAB PGSTAT 128 N equipado com o módulo FRA32M. As curvas de Nyquist foram obtidas a 0 V *vs.* Ag/AgCl com uma amplitude AC de 20 mV, uma

frequência de 100 kHz a 100 mHz no escuro e sob iluminação na parte traseira do fotoeletrodo com um refletor LED de luz branca (intensidade luminosa de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ,  $\lambda > 450 \text{ nm}$ ). Os espectros foram ajustados utilizando o software NOVA 2.1.

Os arcos formados foram analisados isoladamente e fitados segundo o circuito elétrico (Figura 5.1), têm-se como resultados, além da resistência de transferência de cargas ou polarização ( $R_p$ ), a resistência da solução ( $R_s$ ), bem como os valores do elemento de fase constante (Q), e do índice “n” que mede a perfeição desse elemento, variando entre 0 e 1 e sendo mais próximo do valor unitário à medida que Q se aproxima de um capacitor perfeito. Assim pode-se calcular a pseudocapacitância, C, de acordo com a Eq. 5.4.

$$C = Q^{\left(\frac{1}{n}\right)} \times R_p^{\left(\frac{1-n}{n}\right)} \quad \text{Eq. 5.4}$$

**Figura 5.1 – Circuito equivalente de Randle.**



A aquisição de dados Mott–Schottky é um meio habitual para a caracterização eletroquímica de materiais semicondutores. O modelo prevê que um gráfico relacionando o inverso do quadrado da capacitância da camada de carga espacial ( $C_p^{-2}$ ) em função do potencial aplicado seja linear, e informa sobre o nível de dopagem, potencial de “*flat band*” e tipo de condutividade do semicondutor. Nesta relação, admite-se que toda a carga presente na camada de depleção é proveniente dos doadores ionizados. Os espectros foram coletados por meio de um equipamento AUTOLAB (potenciostato–galvanostato PGSTAT 128 N) equipado com o módulo FRA32M e uma configuração de célula com três eletrodos: um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3M), um fio de platina como contra-eletrodo e um eletrodo de trabalho (2% W/BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> com 1, 2 ou 4 ciclos de deposição) com área delimitada de  $0,2 \text{ cm}^2$ ,

aplicando potencial de  $-0,6$  V a  $+0,65$  V vs. Ag/AgCl na faixa de frequência de 1 a 100 Hz. Os espectros medidos foram obtidos usando o software NOVA 2.1.

Assim, a partir do coeficiente angular ( $\beta$ ) do gráfico Mott-Schottky pode-se calcular a densidade dos portadores de carga ( $N_D$ ), pela equação 5.5; e, através do coeficiente linear ( $\alpha$ ), obtêm-se o valor do potencial de *flat band* ( $V_{fb}$ ), a partir da equação 5.6.

$$N_D = [1,41 \cdot 10^{32} (\text{cm F}^{-2} \text{ V}^{-1})] / [\varepsilon A^2 (\text{cm}^4) \beta (\text{F}^{-2} \text{ V}^{-1})] \quad \text{Eq. 5.5}$$

$$C_p^{-2} = (2/\varepsilon\varepsilon_0 A^2 e N_D) [(V - V_{fb} - (k_B T/e))] \quad \text{Eq. 5.6}$$

Onde:

A = área do eletrodo;

$C_p$  = capacitância interfacial;

$\varepsilon$  = constante dielétrica;

$\varepsilon_0$  = permissividade de um vácuo;

$N_D$  = número de transportadores (portadores) de carga;

V = potencial aplicado;

$V_{fb}$  = potencial de *flat band*;

$k_B$  = constante de Boltzmann;

T = temperatura absoluta;

$e$  = carga eletrônica ( $1,60217662 \times 10^{-19}$  C).

As soluções de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M (pH = 6,6), NaAc 0,5M (pH = 7,7) pura e contendo 1, 10 e 20 %v/v de glicerina (pH = 7,7) e vinhaça (corrigido para pH 7,7 com NaOH 1M) foram utilizadas para todas as medidas eletroquímicas.

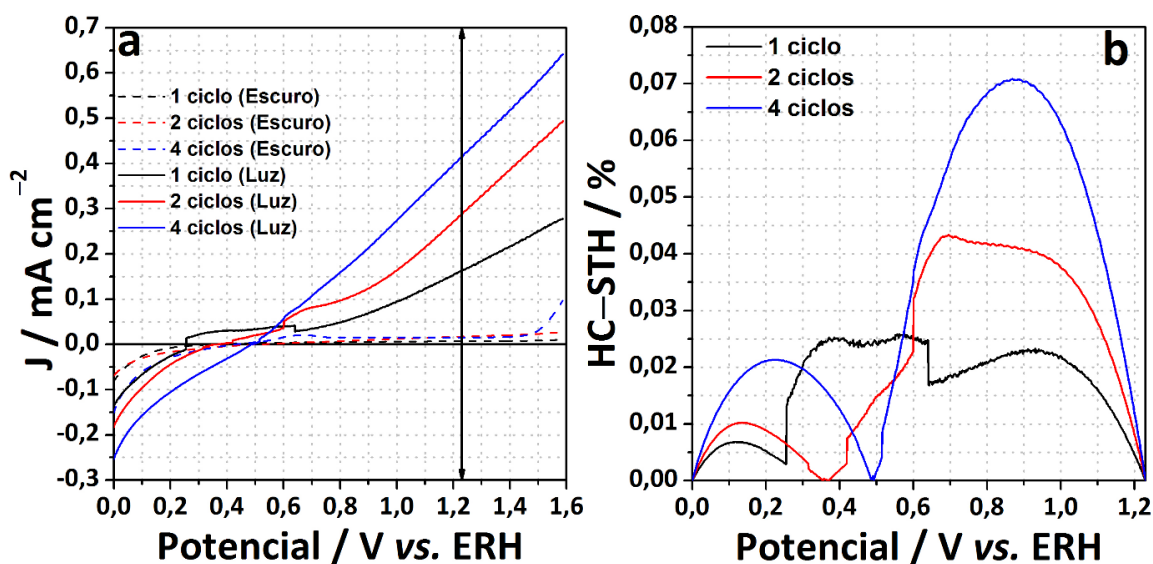
## 5.3 Resultados e discussão

### 5.3.1 Otimização do fotoeletrodo

Primeiramente, foi avaliado o desempenho fotoeletroquímico em pH 6,6 (eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M) dos fotoeletrodos W2 com diferentes ciclos de deposição. As medidas foram realizadas usando uma célula com configuração de três eletrodos (usando um fio de Pt como contra-eletrodo e Ag/AgCl como eletrodo de referência) sob iluminação de um refletor LED de luz branca. Conforme ilustrado na Figura 5.1a, todos os fotoeletrodos geraram correntes

fotoanódicas e fotocatódicas, típicas de fotoeletrodos semicondutores de tipo  $n$  e  $p$ , respectivamente. Foram obtidas correntes fotoanódicas de 0,1625, 0,2876 e 0,4142  $\text{mA cm}^{-2}$  para os fotoeletrodos W2 com 1, 2 e 4 ciclos de deposição a 1,23 V *vs.* ERH (Figura 5.2a), respectivamente. Além disso, os fotoeletrodos W0, W1, W2 e W3 produziram correntes fotocatódicas de -0,1347, -0,1805 e -0,2514  $\text{mA cm}^{-2}$  a 0 V *vs.* ERH (Figura 5.2a).

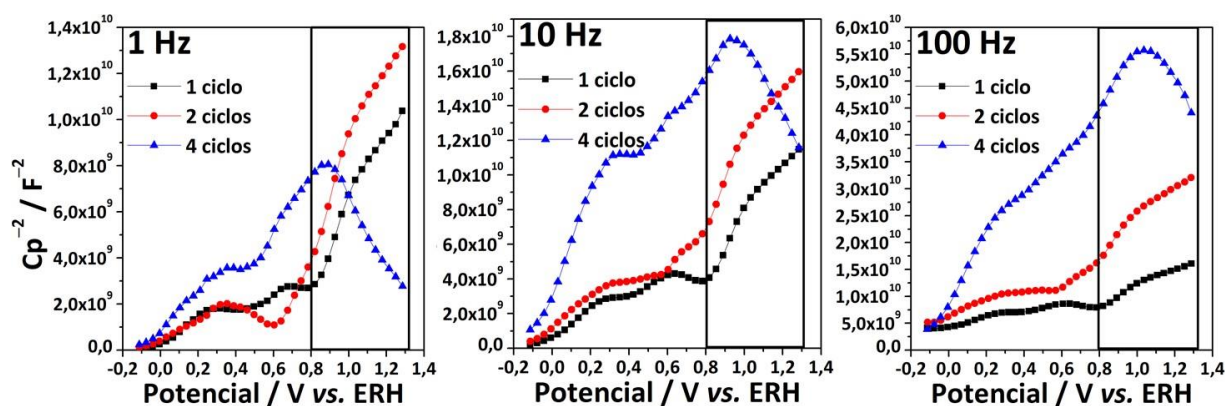
**Figura 5.2 – (a) Gráfico J–V, (b) Eficiência HC–STH.**



Como resultado, a eficiência da meia-célula em converter a energia solar em hidrogênio (HC–STH) (ZHANG *et al.*, 2015) numa configuração de três eletrodos aumentou substancialmente após a aplicação de 4 ciclos de deposição (2 ciclos + 2 ciclos). Os valores de HC–STH a 0,86 V<sub>ERH</sub> para os filmes W2 com 1, 2 e 4 ciclos de deposição foram 0,02, 0,04 e 0,07%, respectivamente (Figura 5.2b).

Observou-se também que, a fabricação de filmes mais densos, favorece a formação de uma camada de inversão devido a acumulação de buracos na interface de  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , dado corroborado pela acentuada inversão de polaridade vista na Figura 5.3, no intervalo de 0,9–1,3 V *vs.* ERH ocorrida para o filme com 4 ciclos de deposição. Sabe-se que, a auto-polarização da perovskita  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  cria um campo elétrico interno, que induz a formação de uma camada de inversão de buracos fotogerados na interface de  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Favorecendo o transporte e a separação das cargas (DOS SANTOS *et al.*, 2016).

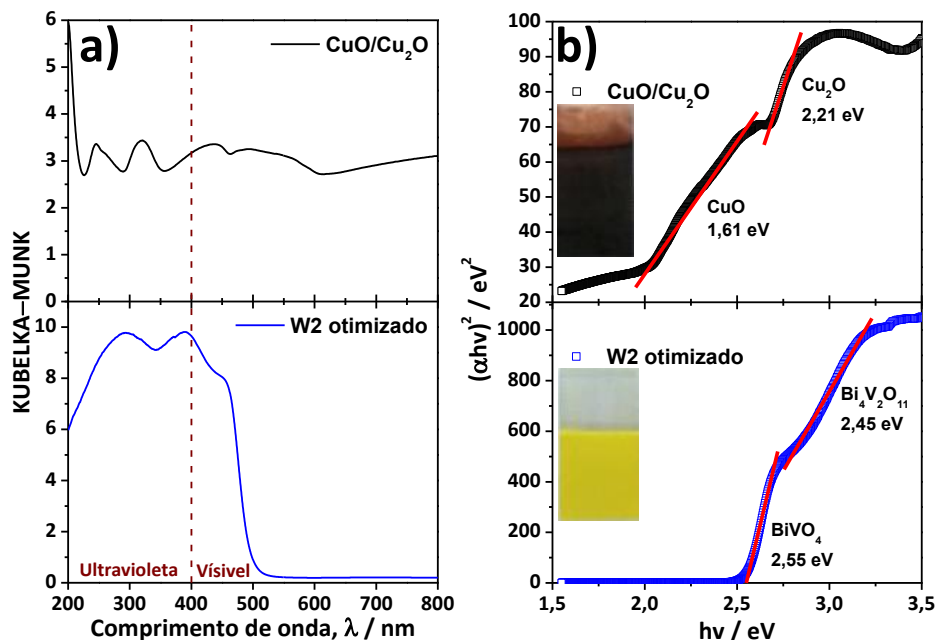
**Figura 5.3 – Aquisição de dados Mott–Schottky: comparando ciclos de deposição.**



### 5.3.2 Caracterização dos fotoeletrodos

Os espectros UV-Vis obtidos no modo de reflectância difusa (Figura 5.4a) mostraram que os filmes que compõem os fotoeletrodos W2 otimizado e CuO/Cu<sub>2</sub>O absorvem radiação em uma ampla faixa de comprimentos de onda, desde a região Ultravioleta até a parte Visível do espectro óptico. As energias de *band gap* óptico (Figura 5.4b) estimadas para o BiVO<sub>4</sub> e Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> na heterojunção formada no fotoeletrodo W2 otimizado foram 2,55 e 2,45 eV, respectivamente. Além disso, as energias de *band gap* (Figura 5.4b) estimadas de CuO e Cu<sub>2</sub>O presentes no filme produzido sobre um substrato condutor Cu<sup>0</sup>, foram respectivamente 1,61 e 2,21 eV. Isto significa que ambos os componentes da heterojunção podem ser excitados por luz visível para produzir espécies reativas para a separação da água.

**Figura 5.4 – (a) Espectros UV-Vis obtidos por reflectância difusa e (b) gráfico de Tauc para os fotoeletrodos W2 otimizado e CuO/Cu<sub>2</sub>O.**



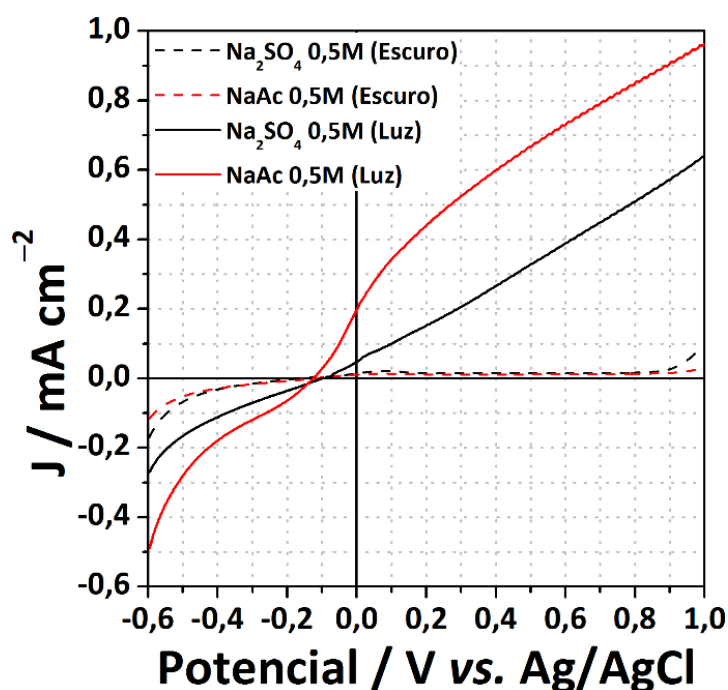
### 5.3.3 Oxidação fotoeletroquímica da água: acetato de sódio (NaAc 0,5 M) *versus* sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M)

Nesta etapa foram avaliados dois eletrólitos (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M com pH 6,6 e NaAc 0,5 M com pH 7,7). O desempenho fotoeletroquímico do eletrodo W2 com 4 ciclos de deposição foi estudado através de uma configuração de célula com 3 eletrodos (eletrodo fio de Pt como contra-eletrodo e Ag/AgCl como eletrodo de referência). Conforme dados da Figura 5.4, observa-se que em solução de NaAc 0,5M, o fotoeletrodo foi mais eficiente. Nos eletrólitos Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e NaAc, foram obtidas, respectivamente, densidades de corrente 0,0469 e 0,1962 mA cm<sup>-2</sup> a 0 V vs. Ag/AgCl sob iluminação.

Como observado na Figura 5.5, a densidade de fotocorrente (J) aumenta consideravelmente na presença do eletrólito acetato de sódio. O esquema clássico de duplicação da fotocorrente devido a utilização de fotoeletrodos em solução contendo acetato como eletrólito é descrito pelas Eqs. 5.7, 5.8 e 5.9 (MORRISON, 1980):



**Figura 5.5 – Gráfico J–V: comparando os eletrólitos Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M e NaAc 0,5 M.**

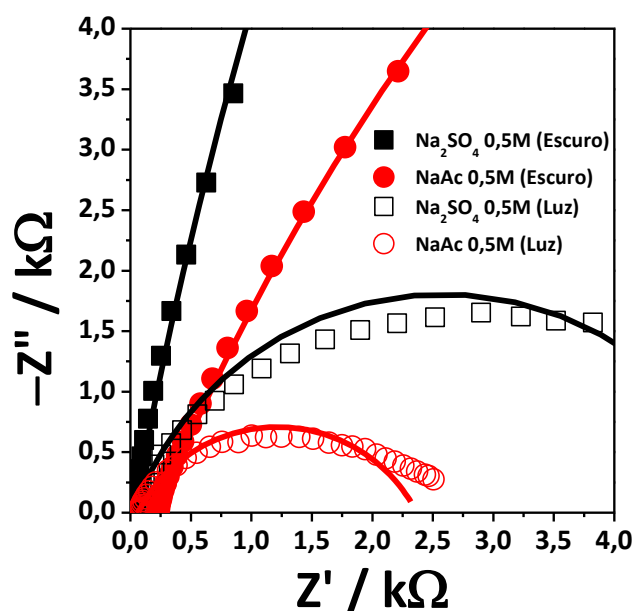


Na ausência do acetato, os buracos fotogerados oxidam íons  $\text{OH}^-$  e as etapas subsequentes que conduzem à fotogeração de  $4e^-$  e  $\text{O}_2$  de acordo com o esquema (Eqs. 5.10 e 5.11) descrito por outros autores (FERMIN *et al.*, 1997, DE TACCONI *et al.*, 1998).



A cinética de transferência de cargas nos fotoeletrodos foi estudada por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (Figura 5.6). Os resultados (Tabela 5.1) mostraram que as resistências de transferência de cargas ( $R_p$ ) sob iluminação de luz branca foram significativamente menores do que aquelas obtidas no escuro, que é devido à maior condutividade de elétrons dos fotoeletrodos quando irradiados. Os valores ajustados (Tabela 5.1) de  $R_p$  para o fotoeletrodo W2 (2 ciclos + 2 ciclos de deposição) sob irradiação em eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e  $\text{NaAc}$  foram 5120 e 2300  $\Omega$ , respectivamente. No escuro, os valores de  $R_p$  foram consideravelmente maiores (86200 e 36600  $\Omega$ , respectivamente). Isto demonstra que a separação e transporte de cargas na interface eletrodo/eletrólito é mais eficiente na presença do eletrólito  $\text{NaAc}$ .

**Figura 5.6 – Impedância eletroquímica a 0 V vs. Ag/AgCl: comparando os eletrólitos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M e  $\text{NaAc}$  0,5M.**



**Tabela 5.1 – Valores ajustados 0 V vs. Ag/AgCl para o circuito equivalente de Randle: comparando os eletrólitos Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5M e NaAc 0,5M.**

SOLUÇÃO / pH	ESCURO			LUZ		
	R <sub>s</sub> (Ω)	R <sub>p</sub> (Ω)	C (μF cm <sup>-2</sup> )	R <sub>s</sub> (Ω)	R <sub>p</sub> (Ω)	C (μF cm <sup>-2</sup> )
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M / 6,6	25,9	86200	31,58	22,3	5120	49,05
NaAc 0,5 M / 7,7	217	36600	52,27	62,3	2300	38,73

Sob outra perspectiva, avaliando outros dados da Tabela 5.1, tanto no escuro como sob iluminação, o transporte dos íons entre o eletrodo de trabalho e o de referência efetuado pela solução é mais favorável com o eletrólito Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, devido a menor resistência da solução (R<sub>s</sub>). Por outro lado, ocorre a diminuição no valor da capacitância (C) quando o eletrodo de trabalho é iluminado em solução contendo NaAc, sendo atribuído aos diferentes processos que ocorrem simultaneamente na interface fotoeletrodo–eletrólito, neste caso a adsorção inicial e a foto-oxidação direta deste substrato orgânico é através de uma via mediada, como ilustrado na Eq. 5.12.



Deste modo, a capacitância (capacidade de armazenamento de energia) é ditada pela fração de  $\cdot\text{OH}$  que oxida o substrato orgânico (Eq. 5.12) em relação aos  $\cdot\text{OH}$  que participam da via de fotogeração de O<sub>2</sub>.

#### 5.3.4 Oxidação fotoeletroquímica de soluções aquosas NaAc 0,5M contendo glicerina e vinhaça

Após a escolha dos melhores fotoanodo e eletrólito, buscou-se estudar o desempenho fotoeletroquímico (Figura 5.7) do fotoeletrodo W2 (2 ciclos + 2 ciclos de deposição) em soluções NaAc 0,5M contendo 1, 10 e 20 % v/v de glicerina ou vinhaça, os quais são resíduos da cadeia produtiva dos biocombustíveis.

De acordo com os dados da Figura 5.7 na solução contendo o eletrólito NaAc, foram obtidas, respectivamente, densidade de corrente 0,1962 mA cm<sup>-2</sup> a 0 V vs. Ag/AgCl sob iluminação. Em solução NaAc 0,5M contendo 1, 10 e 20 % v/v de glicerina obteve-se 0,3159,



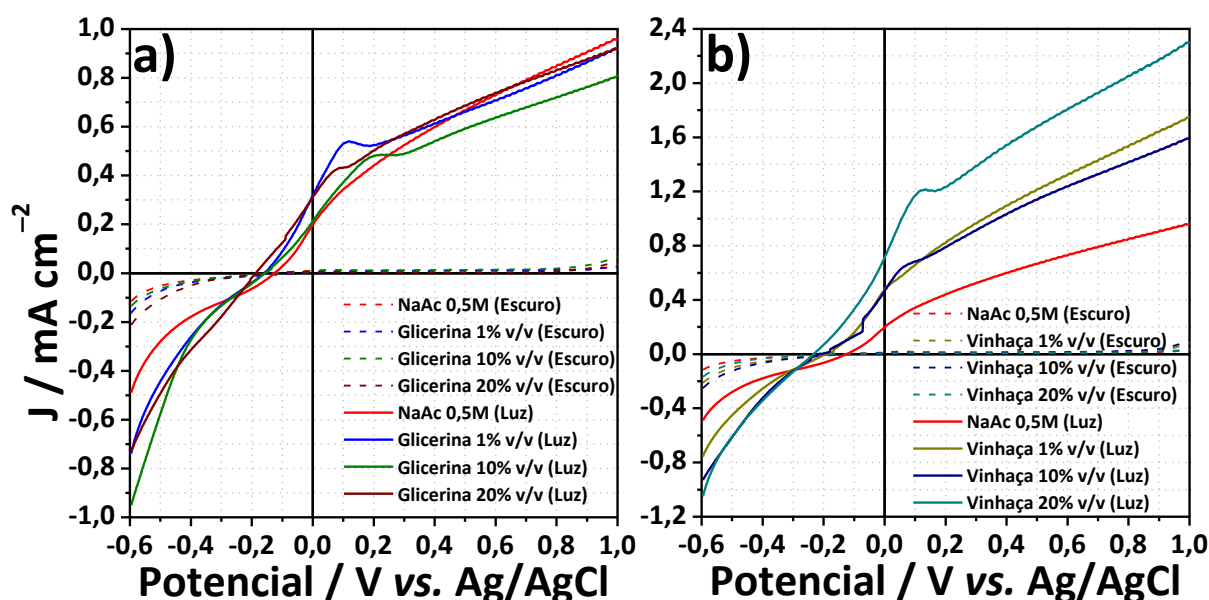
0,2105 e 0,3089 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente (Figura 5.7a). E, para a solução NaAc 0,5M contendo 1, 10 e 20 %v/v de vinhaça obteve-se 0,4715, 0,4638 e 0,7071 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente (Figura 5.7b).

Ainda, notou-se o aumento na densidade de fotocorrente (Figuras 5.7a e 5.7b) à medida que se elevou a concentração de glicerina bruta e vinhaça, e em particular com polarização anódica ou catódica.

A razão pelo aumento na densidade de fotocorrente é devido ao efeito de duplicação de corrente promovido pelos intermediários formados a partir da decomposição fotoanódica de glicerina bruta e vinhaça em solução, que injetam elétrons adicionais na banda de condução aumentando assim a fotocorrente (LIANOS, 2011).

Estas observações indicam que a glicerina e a vinhaça desempenham um papel importante no processo de foto-oxidação acionado por buracos fotogerados, neste caso atuam como agentes de sacrifício eficazes no sequestro destes buracos, e evitando a recombinação dos pares de  $e^-/h^+$  fotogerados.

**Figura 5.7 – Gráficos J-V: (a) água versus glicerina, (b) água versus vinhaça.**



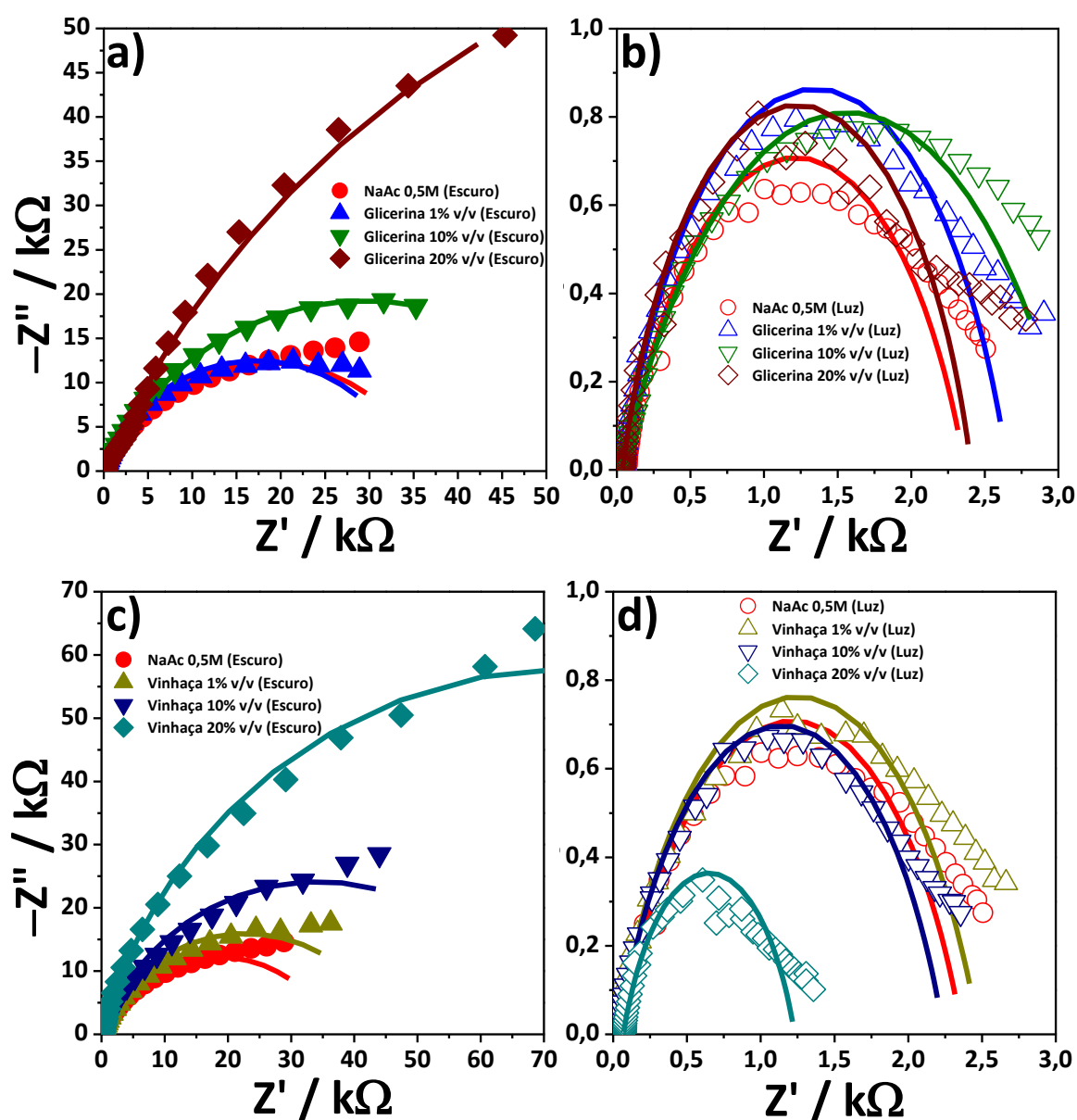
A cinética de transferência de cargas nos fotoeletrodos foi estudada por medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (Figura 5.8). Além disso,  $R_p$  e  $C$  (pseudocapacitância) representam a interface de corrosão.

De acordo com a Tabela 5.2, os valores para  $C$  e  $R_p$  no escuro aumentam à medida que glicerina ou vinhaça são adicionadas à solução de NaAc 0,5 M, e isto é devido ao crescimento da adsorção de íons e moléculas de água e glicerina bruta ou vinhaça na superfície

do fotoeletrodo, fazendo com que a diferença de potencial entre eletrodo de trabalho em corrosão e a solução (ou eletrólito) seja elevada.

O melhor sistema fotoeletroquímico foi em solução de NaAc 0,5M contendo 20 %v/v de vinhaça, com a resistência na transferência de cargas ( $R_p$ ) através da interface fotoeletrodo–eletrólito sendo significativamente reduzida de 149000  $\Omega$  no escuro para 1160  $\Omega$  sob iluminação.

**Figura 5.8 – Impedância eletroquímica: (a,b) água versus glicerina e (c,d) água versus vinhaça.**



Sob iluminação a capacitância cai drasticamente, devido a diminuição na difusão de glicerina e vinhaça nos poros do filme semiconductor, ocasionando também a queda das

resistências  $R_p$  e  $R_s$ , indicando a melhoria no transporte do eletrólito até a interface eletrodo/eletrólito, e na separação das cargas fotogeradas.

Através do ajuste para o circuito equivalente de Randle, foi obtido o valor de  $n$ , o qual está relacionado a  $Q$  (elemento de fase constante), e este parâmetro se encontra entre 0,7 e 0,9, indicando que durante o processo de carregamento da dupla camada elétrica, o comportamento predominante do fotoeletrodo W2 otimizado é próximo de um capacitor puro ( $n = 1$ ).

**Tabela 5.2 – Valores ajustados a 0 V vs. Ag/AgCl para o circuito equivalente de Randle: influência da adição de glicerina bruta e vinhaça à solução de NaAc 0,5 M.**

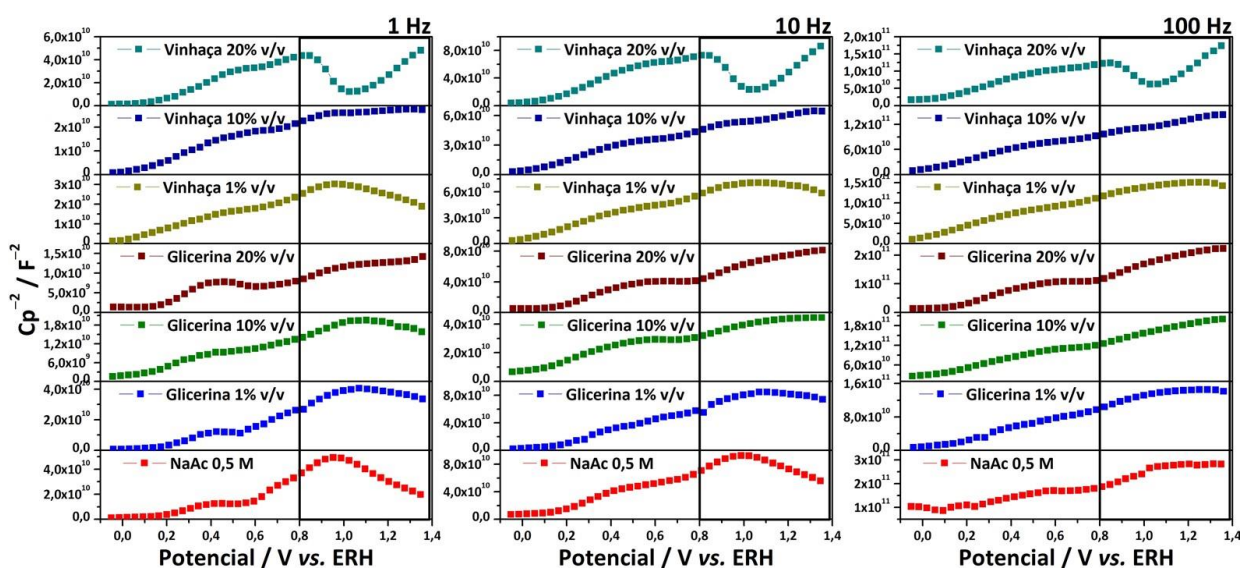
SOLUÇÃO / pH	ESCURO			LUZ		
	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )	$C$ ( $\mu F\ cm^{-2}$ )	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )	$C$ ( $\mu F\ cm^{-2}$ )
NaAc 0,5 M / 7,7	217	36600	52,27	62,3	2300	38,73
NaAc 0,5 M + 1 % v/v Glicerina / 7,7	27,4	34400	64,21	41,8	2620	52,63
NaAc 0,5 M + 10 % v/v Glicerina / 7,7	36,7	58900	92,63	38,1	3080	44,89
NaAc 0,5 M + 20 % v/v Glicerina / 7,7	50,5	192000	126,82	38,8	2370	28,45
NaAc 0,5 M + 1 % v/v Vinhaça / 7,7	28,1	45500	70,56	26,9	2450	60,00
NaAc 0,5 M + 10 % v/v Vinhaça / 7,7	28,7	68500	76,32	37,7	2200	50,61
NaAc 0,5 M + 20 % v/v Vinhaça / 7,7	112	149000	60,00	69,1	1160	47,68

Para se obter mais informações sobre os fatores que melhoraram a  $R_p$ , investigamos as características eletrônicas da heterojunção  $BiVO_4/Bi_4V_2O_{11}$ , neste fotoeletrodo utilizado. A Figura 5.9 apresenta os valores de capacitância obtida em várias frequências (1, 10 e 100 Hz). De acordo com a equação de Mott-Schottky, uma relação linear de  $C_p^{-2}$  versus o potencial aplicado alcançado na Figura 5.9, nos mostra linhas retas com declives positivos para todas as frequências estudadas, o que corresponde a regiões de depleção típicas de semicondutores de tipo- $n$ . Também existem regiões com linhas retas com declives negativos, referente ao

momento em que  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  está auto-polarizado, onde a condutividade é alterada para um semicondutor do tipo-*p*.

Como já foi estudado no capítulo 3 desta tese, a separação e o transporte de cargas mais eficiente depende da acumulação de buracos na interface de  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , devido à formação da camada de inversão de polaridade na interface desta heterojunção. Através dos dados Mott–Schottky, apresentados na figura 5.9, pôde-se observar que há a formação da camada de inversão por meio da mudança de polaridade presente a partir de  $\sim 0,8$  V vs. ERH, a mesma foi atenuada quando se utilizou as soluções contendo glicerina, e as soluções contendo 1 e 10 %v/v de vinhaça. No entanto, quando o fotoeletrodo está em solução contendo 20 %v/v de vinhaça a inversão de polaridade observada entre de 0,8 e 1,0 V vs. ERH é mais intensa, devido a declividade formada pela reta nesta região do gráfico (Figura 5.9) ser muito positiva, sugerindo uma elevada auto-polarização de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Como se sabe, o dipolo interno na superfície de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  aumenta a função trabalho em relação ao vácuo na interface da heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , alterando assim a energia necessária para extrair um elétron do semicondutor para o vácuo e, portanto, pode alterar o potencial de ionização, a afinidade eletrônica e a função de trabalho do semicondutor (DOS SANTOS *et al.*, 2016).

**Figura 5.9 – Aquisição de dados Mott–Schottky nas soluções NaAc 0,5 M pura e contendo 1, 10 e 20 %v/v de glicerina e vinhaça.**



O potencial *flat band* ( $V_{fb}$ ) indica a posição energética da borda da banda na superfície, ou seja, o potencial onde o nível de Fermi encontra-se na mesma energia que o potencial redox não havendo transferência de carga e por isso não ocasionando curvatura na

banda de condução de um semicondutor, além de ser uma função do pH do meio. Como podemos observar pelos dados contidos na Tabela 5.3, à medida que se aumenta a frequência (1, 10 e 100 Hz), o  $V_{fb}$  decresce. A alteração do pH devido a troca de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH = 6,6) por  $\text{NaAc}$  (pH = 7,7), torna o  $V_{fb}$  de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  mais positivo. A inserção de glicerina bruta ou vinhaça em solução aquosa de  $\text{NaAc}$ , faz com que as cargas na superfície do filme sejam modificadas, culminando no deslocamento do potencial *flat band* de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , para valores menores independente da frequência em comparação com  $\text{NaAc}$  0,5 M, o que se deve a uma maior capacidade de adsorção de íons por parte do eletrodo W2 otimizado, contribuindo para o alinhamento apropriado das bandas para o transporte mais eficiente das cargas, resultando em maiores densidades de corrente, o que é corroborado pelas medidas eletroquímicas de voltametria (Figura 5.7) realizadas.

**Tabela 5.3 – Potencial *flat band* do fotoeletrodo W2 otimizado.**

SOLUÇÃO / pH	*Potencial <i>flat band</i> (V vs. ERH)					
	<b><math>\text{BiVO}_4</math></b>			<b><math>\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}</math></b>		
	<b>1 Hz</b>	<b>10 Hz</b>	<b>100 Hz</b>	<b>1 Hz</b>	<b>10 Hz</b>	<b>100 Hz</b>
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5 M / 6,6	-0,11	-0,09	-0,13	0,18	-0,07	0,11
$\text{NaAc}$ 0,5 M / 7,7	0,12	0,08	-0,38	0,44	0,33	0,19
$\text{NaAc}$ 0,5 M + 1 % v/v Glicerina / 7,7	0,13	0,10	0,06	0,35	0,18	0,17
$\text{NaAc}$ 0,5 M + 10 % v/v Glicerina / 7,7	0,01	-0,07	-0,15	0,20	-0,01	-0,05
$\text{NaAc}$ 0,5 M + 20 % v/v Glicerina / 7,7	0,11	0,09	0,07	0,34	0,39	0,38
$\text{NaAc}$ 0,5 M + 1 % v/v Vinhaça / 7,7	-0,04	-0,03	-0,08	0,23	0,16	0,01
$\text{NaAc}$ 0,5 M + 10 % v/v Vinhaça / 7,7	0,04	-0,01	-0,03	0,07	0,11	0,01

NaAc 0,5 M + 20 %v/v Vinhaça / 7,7	0,12	0,07	-0,01	1,01	0,99	0,97
---------------------------------------	------	------	-------	------	------	------

\* Calculado a partir da linearização dos dados Mott-Schottky (Figuras 5.3 e 5.9), onde relacionou-se o inverso do quadrado da capacitância da camada de carga espacial ( $C_p^{-2}$ ) em função do potencial aplicado. Nesta relação, admite-se que toda a carga presente na camada de depleção é proveniente dos doadores ionizados.

A partir dos dados de *flat band* (Tabela 5.3) foi possível estimar a densidade dos portadores de carga ( $N_D$ ) livres na superfície do fotoeletrodo. Observou-se através dos dados contidos na Tabela 5.4 que,  $N_D$  diminui à medida que se aumenta a frequência, e também diminui quando se troca o eletrólito  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (íons sulfato) por NaAc (íons acetato, os quais demonstraram menor resistência na transferência de cargas na interface eletrodo/eletrólito). Porém, com a adição de glicerina bruta ou vinhaça à solução contendo o eletrólito NaAc, ocorre um extraordinário crescimento de  $N_D$  tanto para  $\text{BiVO}_4$  como  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ . Uma maior mobilidade dos portadores de carga é esperada quando a densidade destes é aumentada, acarretando numa maior concentração de  $N_D$ , o que permite uma grande sobreposição entre eles, reduzindo a energia de ativação, melhorando a condutividade e por conseguinte o transporte das cargas entre as bandas de condução e valência de  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (PARK *et al.*, 2011).

**Tabela 5.4 – Densidade dos portadores de carga ( $N_D$ ) no fotoeletrodo W2 otimizado.**

SOLUÇÃO / pH	*Densidade de portadores de carga ( $\text{cm}^{-3}$ )					
	$\text{BiVO}_4$			$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$		
	1 Hz	10 Hz	100 Hz	1 Hz	10 Hz	100 Hz
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,5 M / 6,6	4,24 $\times 10^{21}$	1,05 $\times 10^{21}$	5,07 $\times 10^{20}$	9,98 $\times 10^{20}$	6,75 $\times 10^{20}$	1,87 $\times 10^{20}$
NaAc 0,5 M / 7,7	1,97 $\times 10^{21}$	7,23 $\times 10^{20}$	5,04 $\times 10^{20}$	3,29 $\times 10^{20}$	2,18 $\times 10^{20}$	1,06 $\times 10^{20}$
NaAc 0,5 M + 1 %v/v Glicerina / 7,7	2,88 $\times 10^{21}$	1,22 $\times 10^{21}$	7,59 $\times 10^{20}$	7,17 $\times 10^{20}$	4,44 $\times 10^{20}$	2,69 $\times 10^{20}$
NaAc 0,5 M + 10 %v/v Glicerina / 7,7	4,97 $\times 10^{21}$	2,31 $\times 10^{21}$	8,15 $\times 10^{20}$	1,85 $\times 10^{21}$	1,12 $\times 10^{21}$	2,95 $\times 10^{20}$
NaAc 0,5 M + 20 %v/v Glicerina / 7,7	3,34 $\times 10^{21}$	9,24 $\times 10^{20}$	3,81 $\times 10^{20}$	1,80 $\times 10^{21}$	3,11 $\times 10^{20}$	1,19 $\times 10^{20}$

NaAc 0,5 M + 1 % v/v Vinhaça / 7,7	4,29 $\times 10^{21}$	1,67 $\times 10^{21}$	8,73 $\times 10^{20}$	1,12 $\times 10^{21}$	5,44 $\times 10^{20}$	3,33 $\times 10^{20}$
NaAc 0,5 M + 10 % v/v Vinhaça / 7,7	3,58 $\times 10^{21}$	1,92 $\times 10^{21}$	9,35 $\times 10^{20}$	1,59 $\times 10^{21}$	7,47 $\times 10^{20}$	4,40 $\times 10^{20}$
NaAc 0,5 M + 20 % v/v Vinhaça / 7,7	1,60 $\times 10^{21}$	8,97 $\times 10^{20}$	6,26 $\times 10^{20}$	3,10 $\times 10^{20}$	1,76 $\times 10^{20}$	9,55 $\times 10^{19}$

\*  $N_D$  ( $\text{cm}^{-3}$ ) foi calculado admitindo constante dielétrica de 32 para  $\text{BiVO}_4$ , e de 90 para  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (SARKAR e CHATTOPADHYAY, 2012; SHANTHA e VARMA, 1999).

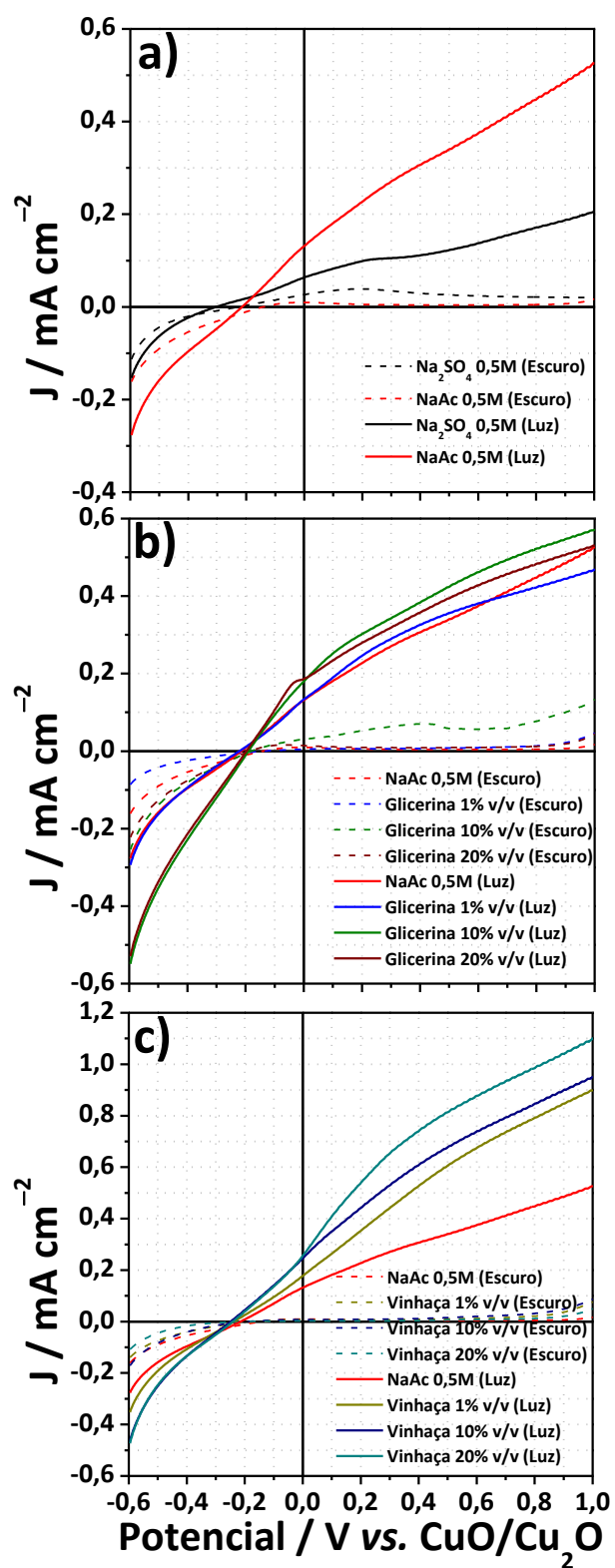
### 5.3.5 Desempenho de fotocélulas

Para determinar a eficiência global das células fotoeletroquímicas descritas neste estudo, foram realizadas medidas de voltametria cíclica em um sistema com 2 eletrodos, utilizando o fotoanodo W2 (2 ciclos + 2 ciclos de deposição) como eletrodo de trabalho e o fotocátodo  $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$  como contra-eletrodo. Ambos os eletrodos tiveram área geométrica de  $0,2 \text{ cm}^2$  iluminada por um refletor LED de luz branca ( $> 450 \text{ nm}$ , intensidade luminosa:  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ ).

A Figura 5.10 apresenta as curvas de densidade de corrente em diferentes soluções ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M e NaAc 0,5 M) contendo 1, 10 e 20 % v/v de glicerina ou vinhaça. Conforme os dados da Figura 5.10a, nas soluções contendo os eletrólitos  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e NaAc, foram obtidas, densidades de corrente  $0,0633$  e  $0,1308 \text{ mA cm}^{-2}$  respectivamente a  $0 \text{ V vs. CuO/Cu}_2\text{O}$  sob iluminação. Em solução de NaAc 0,5 M contendo 1, 10 e 20 % v/v de glicerina (Figura 5.10b) foram geradas densidades de corrente de  $0,1330$ ,  $0,1792$  e  $0,1858 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectivamente. A solução de NaAc 0,5 M contendo 1, 10 e 20 % v/v de vinhaça produziu correntes de  $0,1767$ ,  $0,2443$  e  $0,2544 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectivamente (Figura 5.10c).

De acordo com IBADURROHMAN e HELLGARDT (2014) resíduos industriais contendo álcoois, como a glicerina bruta e a vinhaça em solução atuam como coletores/sequestradores de buracos fotogerados, resultando na melhoria da separação dos portadores de carga e na resposta da fotocorrente gerada por células fotoeletroquímicas e, ao mesmo tempo, consumindo glicerina bruta e vinhaça de uma forma irreversível. Em concentrações relativamente baixas de glicerina bruta e vinhaça, o início da densidade de fotocorrente anódica desloca-se ligeiramente para potenciais menos positivos enquanto que, em concentrações elevadas ( $> 10 \text{ % v/v}$ ), a mudança torna-se mais significativa tanto no escuro como no sistema iluminado.

**Figura 5.10 – Gráficos J–V das células PEC: (a) NaAc 0,5 M versus Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, (b) NaAc 0,5 M versus soluções contendo 1, 10 e 20 %v/v de glicerina, e (c) NaAc 0,5 M versus soluções contendo 1, 10 e 20 %v/v de vinhaça.**





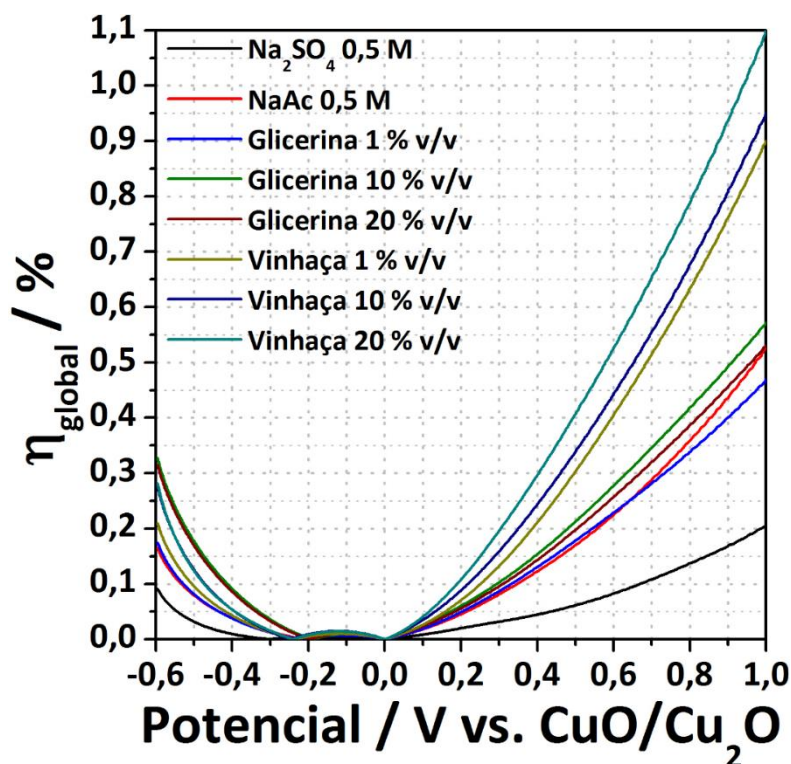
A eficiência global ( $\eta_{\text{global}}$ ) das células fotoeletroquímicas sob condições de polarização foi calculada de acordo com a Eq. 5.13:

$$\eta_{\text{global}} = |(P_{\text{saída}} (\text{mWcm}^{-2}) / P_{\text{total}} (\text{mWcm}^{-2}))| \times 100 \quad \text{Eq. 5.13}$$

Onde  $P_{\text{saída}}$  é a densidade de potência de saída da célula PEC, e  $P_{\text{total}}$  é a densidade de potência da fonte de radiação.

Através da Figura 5.11 notou-se o aumento da fotoatividade à medida que a glicerina ou vinhaça eram adicionadas ao eletrólito. Com a glicerina, a eficiência teve um crescimento acima de 20-30% dependendo do potencial aplicado, principalmente na solução contendo 10 %v/v de glicerina, em relação à solução pura de acetato de sódio 0,5M. Com a adição vinhaça, independente do potencial aplicado, destaca-se a solução de NaAc 0,5 M contendo 20 %v/v de vinhaça, a qual proporcionou uma melhoria em cerca de 100% na fotoatividade em termos de eficiência, comparando com a solução de NaAc 0,5 M pura.

**Figura 5.11 – Gráfico  $\eta_{\text{global}}$ –V da célula PEC em diferentes soluções aquosas.**



A qualidade de um dispositivo (Tabela 5.5) que converte a energia solar em eletricidade pode ser caracterizada pelo seu fator de preenchimento (FF). O potencial de saída do dispositivo depende da resistência da carga externa através da qual a corrente flui. Quanto maior a resistência, maior o potencial. Quando a resistência é muito grande, o potencial é igual ao potencial de circuito aberto  $V_{oc}$ , onde a corrente é zero. Quando a resistência é zero, então o potencial também é zero e a corrente obtém seu valor máximo, igual à densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ). Sendo  $J$  a densidade de corrente fornecida pelo dispositivo em um dado potencial  $V$ , a densidade de potência elétrica ( $P$ ) é dada pelo produto  $J \times V$  (LIANOS, 2011):

A Tabela 5.5 mostra os valores para  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $P_{max}$  e FF para a célula PEC em diferentes soluções eletrolíticas. Verifica-se que os valores para FF estão muito próximos, sendo possível observar acentuada elevação para os dados de  $P_{max}$  com a adição de glicerina bruta e vinhaça à solução contendo NaAc 0,5M, e isto é devido à maior facilidade em oxidar a glicerina bruta e vinhaça do que a água.

**Tabela 5.5 – Características eletroquímicas da PEC formada por W2 (fotoanodo) e CuO/Cu<sub>2</sub>O (fotocatodo).**

SOLUÇÃO / pH	* $J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	* $V_{oc}$ (V)	* $P_{max}$ (mW cm <sup>-2</sup> )	*FF
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M / 6,6	0,0633	-0,3044	0,0041	0,21
NaAc 0,5 M / 7,7	0,1308	-0,2152	0,0070	0,25
NaAc 0,5 M + 1 % v/v Glicerina / 7,7	0,1330	-0,2211	0,0066	0,23
NaAc 0,5 M + 10 % v/v Glicerina / 7,7	0,1792	-0,1894	0,0093	0,27
NaAc 0,5 M + 20 % v/v Glicerina / 7,7	0,1858	-0,1973	0,0106	0,29
NaAc 0,5 M + 1 % v/v Vinhaça / 7,7	0,1767	-0,2370	0,0097	0,23
NaAc 0,5 M + 10 % v/v Vinhaça / 7,7	0,2443	-0,2489	0,0145	0,24
NaAc 0,5 M + 20 % v/v Vinhaça / 7,7	0,2544	-0,2409	0,0139	0,23

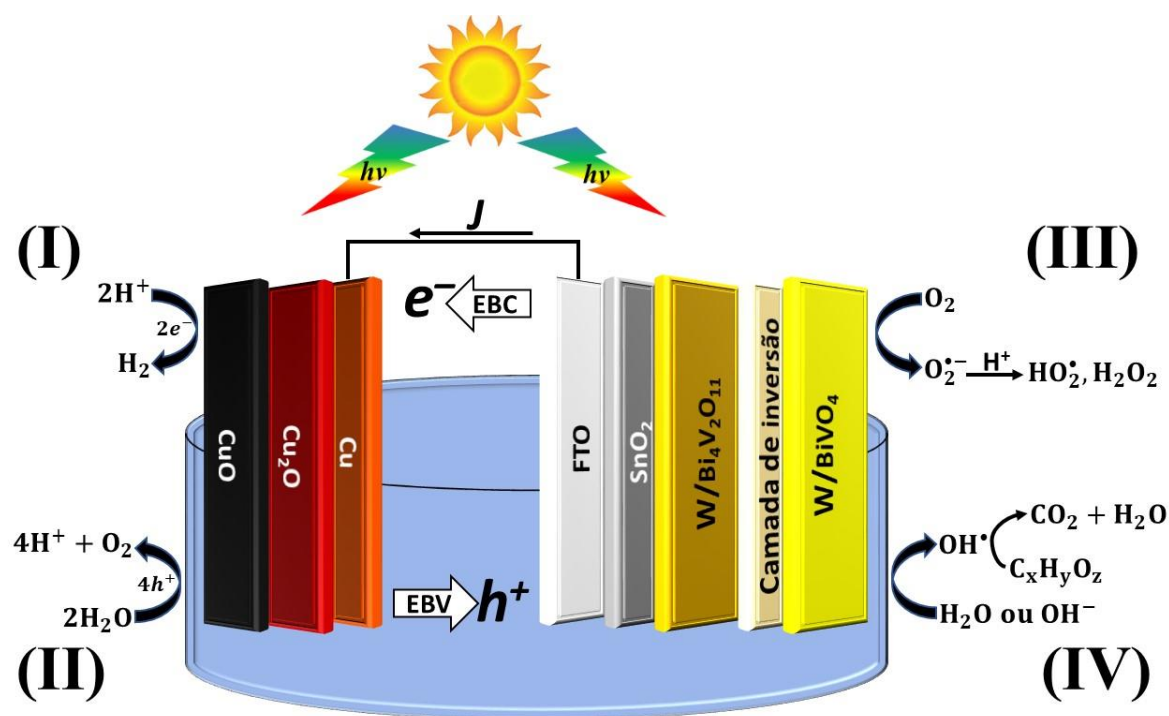
\* $J_{sc}$  (densidade de fotocorrente de curto-circuito),  $V_{oc}$  (potencial de circuito aberto),  $P_{max}$  (densidade de potência máxima entre  $J_{sc}$  e  $V_{oc}$ ) e FF (fator de preenchimento da célula PEC,  $FF = P_{max} / J_{sc} V_{oc}$ ) (ANTONIADOU e LIANOS, 2009b; LIANOS, 2011).

Como descrito pela Figura 5.12, as reações fotoeletroquímicas são iniciadas pela excitação do semicondutor (W/BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>) com energia da luz ( $h\nu$ ) igual ou maior do que

sua energia de *band gap*. Isso resulta na promoção de um elétron ( $e^-$ ) da banda de valência (BV) para a banda de condução (BV), que deixa um buraco ( $h^+$ ) para trás.

Além disso, ocorre a produção de hidrogênio (I) e de oxigênio (II) a partir da clivagem de água sob condições aeradas (exposto ao ar), a qual é conseguida por elétrons e buracos fotogerados, respectivamente, desde que sua energia potencial ( $E^\circ$ ) seja suficiente para reduzir prótons em relação a moléculas de hidrogênio [ $EBC < E^\circ (H_2/H^+)$ ] e para oxidar a água em direção ao oxigênio [ $EBV > E^\circ (O_2/H_2O)$ ]. Por outro lado, a oxidação de glicerina bruta e vinhaça ocorre na presença de oxigênio (ar) com a participação de buracos fotogerados, que atuam direta ou indiretamente através da geração de radicais hidroxílicos ( $OH^\bullet$ ) e, em última instância, levam à produção de  $CO_2$  e  $H_2O$  (IV). Neste caso, os elétrons fotogerados são consumidos pelo oxigênio quimissorvido (III). No processo de reforma fotoeletroquímica proposto, as duas reações são combinadas, isto é, o tratamento fotoeletroquímico de soluções aquosas de componentes da biomassa e derivados (designados aqui como  $C_xH_yO_z$ ) ocorre em condições aeradas. Isso resulta na oxidação do substrato orgânico pela água em direção ao  $CO_2$  (IV), que é acompanhada pela produção de hidrogênio em fase gasosa (I).

**Figura 5.12 – Representação esquemática da clivagem da água, oxidação de biomassa ( $C_xH_yO_z$ ) e reações da reforma fotoeletroquímica sobre uma fotocélula composta por W/BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> (fotoanodo) e CuO/Cu<sub>2</sub>O (fotocatodo).**



Como visto anteriormente, a densidade de fotocorrente (J) produzida é bem maior nas soluções aquosas com glicerina bruta e vinhaça, em comparação com os mesmos dados obtidos na ausência de destes na solução eletrolítica de NaAc 0,5 M e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M, e isto, é devido à reação irreversível de C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub> com buracos fotogerados e/ ou oxigênio proveniente da clivagem da água e a supressão concomitante da recombinação dos pares elétron–buraco e da reação entre H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>, ou seja, as reações mais importantes que ocasionam a diminuição da eficiência para conversão de luz em energia elétrica ou química (H<sub>2</sub>) (KONDARIDES *et al.*, 2008).

Quando a oxidação completa da glicerina (e intermediários de reação) é conseguida, o oxigênio não pode mais ser removido da superfície do fotoeletrocatalisador e a taxa de produção de hidrogênio cai para valores de estado estacionário comparáveis aos obtidos na ausência de glicerina em solução. O processo global, que pode ser descrito como fotorreforma da glicerina bruta à temperatura ambiente, pode ser expressa pela Eq. 5.14, que prevê o H<sub>2</sub> adicional: CO<sub>2</sub> = razão molar de 7:3 dos produtos formados (KONDARIDES *et al.*, 2008; LIANOS, 2011):



No caso da vinhaça, por ser formada por uma mistura de componentes (metanol, etanol, glicerina, ácido acético, amoniacais, dentre outros), a fotorreforma ocorre através de várias reações globais termodinamicamente favoráveis à temperatura ambiente, como por exemplo as descritas nas Eqs. 5.14, 5.15, 5.16, 5.17 e 5.18 (IBRAHIM *et al.*, 2014; KONDARIDES *et al.*, 2008; LIANOS, 2011).



## 5.4 Considerações finais

Neste trabalho, fabricamos os fotoeletrodos  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (1, 2 e 4 ciclos de deposição) dopados com 2% em massa de tungstênio. Observou-se que, a camada de inversão formada pela acumulação de buracos na interface  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  é evidenciada no fotoeletrodo com filme mais denso com 4 ciclos de deposição, corroborando para uma maior fotoatividade em relação aos outros fotoeletrodos. A partir deste dado, o melhor fotoeletrodo foi testado em diferentes soluções ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M, NaAc 0,5 M puro ou contendo 1, 10 e 20 %v/v de glicerina e vinhaça). Quando testado em uma célula de três eletrodos (V vs. Ag/AgCl), o fotoeletrodo exibiu um comportamento fotoanódico e fotocatódico sob iluminação em ambas as soluções, destacando uma acentuada elevação na fotoatividade com a adição de glicerina e vinhaça na solução de NaAc 0,5 M. Nas medidas fotoeletroquímicas usando um sistema de dois eletrodos, combinando o fotoeletrodo de trabalho 2%W/ $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (4 ciclos de deposição) com o fotocátodo CuO/Cu<sub>2</sub>O como contra-eletródo, observou-se que o dispositivo fotoeletroquímico foi mais eficiente em soluções contendo glicerina e vinhaça, destacando-se a solução NaAc 0,5M contendo 20 %v/v de vinhaça onde obteve-se a menor resistência na transferência de cargas na interface eletrodo/eletrólito sob iluminação, dado corroborado com a maior eficiência obtida na conversão de energia (aumento de aproximadamente 100% em relação à solução NaAc 0,5 M).

## 5.5 Referências

ANTONIADO, M.; LIANOS, P. Near ultraviolet and visible light photoelectrochemical degradation of organic substances producing electricity and hydrogen. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 204, n. 1, p. 69-74, 2009a.

ANTONIADO, M.; LIANOS, P. Photoelectrochemical oxidation of organic substances over nanocrystalline titania: Optimization of the photoelectrochemical cell. **Catalysis Today**, v. 144, n. 1, p. 166-171, 2009b.

ANTONIADO, M.; LIANOS, P. Production of electricity by photoelectrochemical oxidation of ethanol in a PhotoFuelCell. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 1, p. 307-313, 2010.

ASHOKKUMAR, M. An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 23, n. 6, p. 427-438, 1998.

CANTERINO, M. *et al.* Energy recovery in wastewater decontamination: simultaneous photocatalytic oxidation of an organic substrate and electricity generation. **Water research**, v. 43, n. 10, p. 2710-2716, 2009.

CORONADO, Juan M. *et al.* Photocatalytic oxidation of ketones in the gas phase over TiO<sub>2</sub> thin films: a kinetic study on the influence of water vapor. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 43, n. 4, p. 329-344, 2003.

DE TACCONI, Norma R. *et al.* Photoelectrochemical Oxidation of Formate Ions on Nickel–Titanium Dioxide Nanocomposite Electrodes: Unusually High “Current Doubling” Yields and Manifestation of a Site Proximity Effect. **Langmuir**, v. 14, n. 11, p. 2933-2935, 1998.

DOS SANTOS, Wayler S. *et al.* A hole inversion layer at the BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> interface produces a high tunable photovoltage for water splitting. **Scientific Reports**, v. 6, art. n. 31406, 2016.

FERMIN, D.; PONOMAREV, E.; PETER, L. M. In **Photoelectrochemistry**; RAJESHWAR, K.; PETER, L. M.; FUJISHIMA, A.; MEISSNER, D.; TOMKIEWICZ, M., Eds.; The Electrochemical Society: Pennington, NJ, p 62-71, 1997.

HERRMANN, Jean-Marie *et al.* Effect of chromium doping on the electrical and catalytic properties of powder titania under UV and visible illumination. **Chemical Physics Letters**, v. 108, n. 6, p. 618-622, 1984.

IBADURROHMAN, M.; HELLGARDT, K. Photoelectrochemical performance of graphene-modified TiO<sub>2</sub> photoanodes in the presence of glycerol as a hole scavenger. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 32, p. 18204-18215, 2014.

IBRAHIM, N.; KAMARUDIN, S. K.; MINGGU, L. J. Biofuel from biomass via photo-electrochemical reactions: An overview. **Journal of Power Sources**, v. 259, p. 33-42, 2014.

JIN, Zexun *et al.* Room temperature synthesis of a highly active Cu/Cu<sub>2</sub>O photocathode for photoelectrochemical water splitting. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 4, n. 36, p. 13736-13741, 2016.

KONDARIDES, Dimitris I. *et al.* Hydrogen production by photo-induced reforming of biomass components and derivatives at ambient conditions. **Catalysis Letters**, v. 122, n. 1-2, p. 26-32, 2008.

LI, Di *et al.* Synthesis of nanosized nitrogen-containing MO<sub>x</sub>-ZnO (M= W, V, Fe) composite powders by spray pyrolysis and their visible-light-driven photocatalysis in gas-phase acetaldehyde decomposition. **Catalysis today**, v. 93, p. 895-901, 2004.

LI, D.; HANEDA, H. Photocatalysis of sprayed nitrogen-containing Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO and WO<sub>3</sub>-ZnO composite powders in gas-phase acetaldehyde decomposition. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 160, n. 3, p. 203-212, 2003.

LIANOS, P. Production of electricity and hydrogen by photocatalytic degradation of organic wastes in a photoelectrochemical cell: the concept of the photofuelcell: a review of a re-emerging research field. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2, p. 575-590, 2011.

MACEDO, Alice L. *et al.* A Mesoporous SiO<sub>2</sub>/γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KI Heterogeneous Magnetic Catalyst for the Green Synthesis of Biodiesel. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 12, p. 2290-2299, 2016.

MORRISON, Roy S. **Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes**. Plenum: New York and London, p 209-219, 1980.

NADA, A. A. *et al.* Studies on the photocatalytic hydrogen production using suspended modified TiO<sub>2</sub> photocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 7, p. 687-691, 2005.

PARK, Hyun S. *et al.* Factors in the metal doping of BiVO<sub>4</sub> for improved photoelectrocatalytic activity as studied by scanning electrochemical microscopy and first-principles density-functional calculation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 36, p. 17870-17879, 2011.

PATSOURA, Alexia *et al.* Photocatalytic degradation of organic pollutants with simultaneous production of hydrogen. **Catalysis Today**, v. 124, n. 3, p. 94-102, 2007.

SARKAR, S.; CHATTOPADHYAY, K. K. Size-dependent optical and dielectric properties of BiVO<sub>4</sub> nanocrystals. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 44, n. 7-8, p. 1742-1746, 2012.

SHANTHA, K.; VARMA, K. B. R. Diffused phase transition in fine-grained bismuth. **Journal of Materials Research**, v. 14, n. 12, p. 4651-4656, 1999.

STRATAKI, Nikoleta *et al.* Visible-light photocatalytic hydrogen production from ethanol–water mixtures using a Pt–CdS–TiO<sub>2</sub> photocatalyst. **Catalysis Today**, v. 151, n. 1, p. 53-57, 2010.

ZHANG, Li *et al.* Durable hydrogen evolution from water driven by sunlight using (Ag,Cu)GaSe<sub>2</sub> photocathodes modified with CdS and CuGa<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>. **Chemical Science**, v. 6, n. 2, p. 894–901, 2015.



## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste estudo, foram fabricados fotoeletrodos com filmes de  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  depositados pelo método *spray pyrolysis*. Os resultados obtidos indicaram que a heterojunção formada entre  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  faz com que a transferência de elétrons da banda de condução de  $\text{BiVO}_4$  para a banda de condução do  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  seja termodinamicamente favorável, o que foi benéfico para a melhor separação e transporte de cargas fotogeradas. Consequentemente, os fotoeletrodos formados pela heterojunção foram mais fotoativos do que os fotoeletrodos formados pelos componentes individuais.

Também foi evidenciado a formação de uma camada de inversão de buracos fotogerados na interface de  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , resultando na formação de uma junção *p-n* virtual. E, esta auto-polarização de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  é favorecida, principalmente em filmes mais densos, como visto no capítulo 5.

Além disso, a dopagem da heterojunção  $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  com  $\text{W}^{6+}$  levou a uma diminuição da recombinação dos pares  $e^-/h^+$  devido a diminuição na resistência de transferência de cargas na interface eletrodo–eletrólito. A dopagem também serviu para ajustar o efeito da auto-polarização, bem como a reorganização da estrutura morfológica de esponjosa para fibrosa da heterojunção, dopando o material ferroelétrico com W e, portanto, produzindo um aumento de 83% na fotovoltagem gerada em comparação com a heterojunção não dopada. Altas a fotovoltagens podem promover e melhorar a separação das cargas nos fotoeletrodos, e nesta tese conseguiu-se um aumento de 180% na fotocorrente em comparação com a heterojunção não dopada. CONTRA

Por causa disso, os fotoeletrodos formados pela heterojunção se tornaram bifuncionais, ou seja, foi comprovado que os fotoeletrodos podem atuar como fotoanodo ou fotocátodo em células fotoeletroquímicas. A melhor configuração testada em sistema de dois eletrodos para clivagem da água em  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  foram os fotoeletrodos de W0 como fotocátodo e W1 como fotoanodo.

Concernente à reforma fotoeletroquímica da glicerina bruta e vinhaça, os melhores resultados foram obtidos com o filme contendo 2% em massa de W. Este filme foi otimizado aumentando sua espessura através de 4 ciclos de deposição, e neste momento foi provado que o efeito da auto-polarização (formação da camada de inversão de polaridade) de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  é acentuado à medida que se eleva a espessura do filme, corroborando com o crescimento da fotoatividade do fotoeletrodo. Posteriormente, o fotoeletrodo W2 otimizado foi testado em

diferentes soluções ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 M, NaAc 0,5 M pura e contendo 1, 10 e 20 %v/v de glicerina ou vinhaça).

A fotoatividade foi maior em solução NaAc 0,5 M contendo 20 %v/v de vinhaça, devido à reação irreversível de  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$  com buracos fotogerados e/ ou oxigênio proveniente da clivagem da água, sendo comprovado pela menor resistência (1160  $\Omega$ ) para transferência de cargas na interface do eletrodo/eletrolito. Também foi observado que ocorre uma melhoria acentuada na condutividade por parte do eletrodo W2 otimizado, nas soluções contendo os resíduos glicerina bruta e vinhaça como descrito pelos dados Mott-Schottky. Deste modo, houve o aumento significativo nos valores para a densidade de fotocorrente gerada, bem como para a eficiência e o fator de preenchimento das PEC's.

Assim sendo, esta tese deve contribuir para o desenvolvimento de promissores dispositivos fotoeletroquímicos com baixo custo de fabricação, baseados em  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , para a conversão de energia solar em energia elétrica ou química ( $\text{H}_2$  verde) através da reforma fotoeletroquímica de resíduos líquidos industriais.